

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2020

Magdaléna Šťastná



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

CHARAKTERIZACE BEZOLOVNATÝCH PIEZOELEKTRICKÝCH KERAMIK

CHARACTERIZATION OF LEAD-FREE PIEZOELECTRIC CERAMICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Magdaléna Šťastná

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Tofel, Ph.D.

BRNO 2020

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Biomedicínská technika a bioinformatika**

Ústav biomedicínského inženýrství

Studentka: Magdaléna Šťastná

ID: 203213

Ročník: 3

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Charakterizace bezolovnatých piezoelektrických keramik

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Seznamte se s problematikou bezolovnatých piezoelektrických keramik, jejich současný stav, možnosti aplikací, použité materiály. 2) Sestavte experimentální pracoviště pro vyhodnocování jejich funkčních vlastností. 3) Provedte elektrickou charakterizaci vybrané bezolovnaté piezoelektrické keramiky. 4) Popište, jaké mechanismy generování elektrického náboje se zde uplatňují. 5) Provedte elektrickou charakterizaci dalších bezolovnatých piezoelektrických keramik. 6) Provedte diskusi získaných výsledků a zhodnoťte účinnost a využitelnost těchto materiálů a jejich možné uplatnění u nositelných aplikací.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] S. Priya, S. Nahm, Eds. , Lead-Free Piezoelectrics, Springer New York, New York, NY, 2012.

[2] G. Ciofani, A. Menciassi, Eds. , Piezoelectric Nanomaterials for Biomedical Applications, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 5.6.2020

Vedoucí práce: Ing. Pavel Tofel, Ph.D.

prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá seznámením se se základní charakterizací bezolovnatých piezokeramik, které se vyrábějí na pracovišti CEITEC. Chování těchto piezokeramik je mírně odlišné od klasických olovnatých piezokeramik. Úvodní část je věnována dielektrikům a způsobům jejich polarizace. Do způsobů polarizace dielektrik patří i piezoelektrický jev, který se projevuje pouze u krystalů bez středové souměrnosti. V další části teorie je pozornost zaměřena na piezoelektrické materiály, konkrétně piezoelektrické polymery a piezoelektrické keramiky. Následující bod práce se věnuje návrhu experimentálního pracoviště pro přímé měření piezoelektrického nábojového koeficientu d_{33} . Experimentální část práce je zaměřena na měření nábojového koeficientu piezokeramik pomocí přímé (Berlincourt) metody a metody nepřímé (piezoelektrická křivka na přístroji AixACCT).

KLÍČOVÁ SLOVA

Dielektrika, piezoelektrický jev, piezoelektrická keramika, pólování, piezoelektrický nábojový koeficient, přímá metoda měření, frekvenční metoda měření.

ABSTRACT

This project is focused on lead-free piezoelectric ceramics which are made in CEITEC. Behaviour of these ceramics is quite different from the lead one. The first part is dedicated to dielectrics and its polarisation techniques. These techniques also include the piezoelectric effect which occurs only in crystals without central symmetry. The following part is focused on piezoelectric materials, piezoelectric polymers and piezoelectric ceramics respectively.

The next section of the project is dedicated to the design of an experimental workplace for direct measurement of the piezoelectric charge coefficient d_{33} . The experimental part of the work is focused on electric characterisation of lead-free piezoceramics.

KEYWORDS

Dielectrics, piezoelectric effect, piezoelectric ceramics, poling, piezoelectric charge coefficient, direct measurement, frequency measurement.

ŠŤASTNÁ, Magdaléna. *Charakterizace bezolovnatých piezoelektrických keramik*. Brno, 2020, 47 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav biomedicínského inženýrství. Vedoucí práce: prof. Ing. Pavel Tofel, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Charakterizace bezolovnatých piezoelektrických keramik“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno

.....

podpis autorky

PODĚKOVÁNÍ

Nejdříve bych ráda poděkovala svému vedoucímu diplomové práce panu Ing. Pavlu Tofelovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci. Mé další poděkování patří mému bratrovi Ing. Přemyslovi Štastnému za odbornou konzultaci při vypracovávání teoretické části mé bakalářské práce.

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická část studentské práce	10
1.1 Dielektrika	10
1.1.1 Elektrická polarizace dielektrik	11
1.1.1.1 Pružná (deformační) polarizace	11
1.1.1.2 Relaxační polarizace	12
1.1.1.3 Mezivrstvová (migrační) polarizace	12
1.1.2 Spontánní polarizace	13
1.2 Piezoelektrický jev	13
1.2.1 Podstata piezoelektrického jevu	14
1.2.2 Piezoelektrické parametry	15
1.3 Piezoelektrické materiály	20
1.3.1 Piezoelektrické polymery	20
1.3.2 Piezoelektrická keramika	21
1.3.2.1 Polarizace	23
1.3.2.2 Olovnatá piezokeramika	25
1.3.2.3 Bezolovnatá piezokeramika	26
1.3.2.4 Využití bezolovnaté piezokeramiky	30
1.4 Návrh experimentálního pracoviště	31
2 Experimentální část studentské práce	34
2.1 Měření nábojového koeficientu d_{33} na experimentálním pracovišti . . .	34
2.1.1 Postup měření na experimentálním pracovišti	34
2.1.2 Výsledky měření nábojového koeficientu d_{33}	34
2.2 Elektrická charakterizace vzorků na přístroji aixACCT na pracovišti Ceitec	36
2.2.1 Typy měření	37
2.2.2 Měření nábojového koeficientu na přístroji aixACCT	38
2.3 Frekvenční metoda měření	41
Závěr	43
Literatura	44

Seznam obrázků

1.1	Typy elektrické polarizace dielektrik	12
1.2	Molekulární model vysvětlující piezoelektrický jev	14
1.3	Přímý piezoelektrický jev	14
1.4	Přímý piezoelektrický jev	15
1.5	Pravoúhlý krystalografický systém	16
1.6	Fázový úhel kondenzátoru	17
1.7	Chemický vzorec PVDF	21
1.8	Struktura perovskitu	22
1.9	Tetragonální symetrie perovskitu	22
1.10	Pólování piezokeramiky	23
1.11	Hysterezní křivka	24
1.12	Butterfly curve	24
1.13	Fázový diagram PZT	25
1.14	Hysterezní křivka tvrdé a měkké PZT keramiky	27
1.15	Schéma silové hlavy	31
1.16	Model YE2730 od firmy Sinocera	32
1.17	Model PM300 od firmy Piezotest	32
1.18	KEITHLEY 6517B	33
1.19	Držák na piezokeramický vzorek	33
2.1	Načtené a vykreslené hodnoty pro komerční vzorek PZT	35
2.2	Schéma měřicího přístroje aixACCT	37
2.3	Určení d_{33} v místě, kde piezoelektrická křivka protíná nulovou hodnotu intenzity elektrického pole	38
2.4	Určení d_{33} vzorku BCZT proložením oblasti saturace přímkou	39
2.5	Určení d_{33} vzorku KNN proložením oblasti saturace přímkou	39
2.6	Rozdíl mezi piezoelektrickou křivkou nenapólovaného a napólovaného vzorku	40
2.7	Náhradní elektrické schéma piezoelektrického měniče v blízkosti rezonanční frekvence	41
2.8	Grafický průběh impedance v závislosti na frekvenci	42

Seznam tabulek

2.1	Rozměry a slinovací podmínky charakterizovaných vzorků	34
2.2	Naměřené hodnoty d_{33} pro vzorek PZT 27	35
2.3	Naměřené hodnoty d_{33} pro vzorek BCZT	35
2.4	Naměřené hodnoty d_{33} pro vzorek BCZT + 0.07% Ce	36
2.5	Naměřené hodnoty d_{33} pro vzorek BCST	36
2.6	Naměřené hodnoty d_{33} pro vzorek KNN	36
2.7	piezoelektrický nábojový koeficient d_{33} určený z piezoelektrické křivky naměřené na přístroji aixACCT	41
2.8	Naměřené a vypočtené parametry pomocí frekvenční metody	42

Úvod

Piezelektrický jev byl objeven bratry Curieovými v roce 1880 při zkoumání vlivu tlaku na generaci elektrického náboje u krystalů jako je křemen, turmalín nebo Rochellova sůl. Po objevení tohoto jevu trvalo téměř 4 desetiletí, než bylo těmto materiálům porozuměno a byly využity pro praktické aplikace. Při první světové válce našel své uplatnění například křemík, jako převodník v ultrazvukovém ponorkovém sonaru. Za druhé světové války byl objeven bariem titanát (BT), který představoval velký průlom v historii piezelektrických materiálů. BT byl však zanedlouho nahrazen olovo zirkonátem titanátem (PZT), který vykazoval lepší piezelektrické a dielektrické vlastnosti. PZT byl posledních několik desetiletí velmi oblíbeným a dosti zkoumaným materiálem umožňujícím syntézu velké škály piezokeramik s různými vlastnostmi. Vlastnosti tohoto systému lze modifikovat různým poměrem Zr:Ti a také dopováním systému dopanty. Vysoké dielektrické a piezelektrické vlastnosti vykazuje PZT v okolí morfotropního fázového rozhraní, na kterém se trigonální fáze systému mění na tetragonální [1, 2, 3].

Z důvodu toxicity olova požaduje evropská legislativa odstranění olovnaté piezokeramiky z elektronických zařízení a její náhradu keramikou bezolovnatou. Z tohoto důvodu je v posledních letech výzkum soustředěn na bezolovnaté systémy jako je BCZT nebo KNN, které by měly srovnatelné nebo lepší piezelektrické vlastnosti. V současnosti výzkum stále probíhá, jelikož největším problémem je zajištění stejných vlastností u stejných piezokeramik různé šarže [1, 4].

1 Teoretická část studentské práce

1.1 Dielektrika

Abychom mohli vysvětlit piezoelektrický jev, je nutné nejprve popsat dielektrika a vysvětlit způsoby, jakými mohou být polarizována.

Z hlediska elektrické vodivosti můžeme o dielektrických říci, že jsou to izolanty, popřípadě polovodiče. Dle pásové teorie pevných látek jsou dielektrika látky, které mají zcela zaplněný valenční elektronový pás a šířka zakázaného pásu je více než řádově 1 eV. Vložíme-li dielektrikum do vnějšího elektrického pole nedochází ke změně rychlosti elektronů, ani k přeskoku elektronů do vyšších energetických hladin (za předpokladu, že napětí působící na dielektrikum je menší než tzv. průrazné napětí – řádově 10^4 - 10^6 V/cm). Působením vnějšího elektrického pole nastává jev zvaný polarizace dielektrika. Polarizací nazýváme přeskupení elektrických nábojů v rámci dielektrika a vznik elektrických dipólů, které jsou charakterizovány dipólovým momentem \mathbf{p} (1.1) [5, 6]

Dipólový moment dvou nábojů $\pm q$ je dán vztahem:

$$\mathbf{p} = q \cdot \mathbf{R}, \quad (1.1)$$

kde \mathbf{R} je vzdálenost nábojů. Orientace vektoru dipólového momentu je ve směru od záporného náboje ke kladnému a je tedy shodná se směrem vnějšího elektrického pole. Jednotkou dipólového momentu \mathbf{p} je $[\text{C} \cdot \text{m}]$. Vektorový součet dipólových momentů v jednotkovém objemu nazýváme vektor polarizace (zkráceně polarizace) a značíme jej \mathbf{P} (1.2). Jednotkou polarizace \mathbf{P} je $[\text{C} \cdot \text{m}^{-2}]$ [6] :

$$\mathbf{P} = \sum \frac{\pi}{dV}. \quad (1.2)$$

Stupeň polarizace dielektrika můžeme vyjádřit pomocí vektoru elektrické indukce. Jednotkou elektrické indukce \mathbf{D} je $[\text{C} \cdot \text{m}^{-2}]$ a je definována vztahem (1.3):

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1.3)$$

kde \mathbf{E} je intenzita elektrického pole, jejíž jednotkou je $[\text{N} \cdot \text{C}^{-1}]$ a ϵ_0 je permitivita vakua, která má hodnotu $8,85410^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$. Pomocí permitivity prostředí (absolutní permitivity) a permitivity vakua můžeme vypočítat permitivitu relativní ϵ_r (1.4) (tzv. dielektrickou konstantu K) [6]:

$$K = \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}. \quad (1.4)$$

Dielektrickou konstantu můžeme také definovat jako podíl kapacity kondenzátoru C_x , který je vyplněn dielektrikem, ku kapacitě kondenzátoru C_0 bez dielektrika. Pak dostáváme vztah (1.5) [7]:

$$\varepsilon_r = \frac{C_x}{C_0}. \quad (1.5)$$

Kde kapacita C je veličina, která popisuje schopnost kondenzátoru uchovávat elektrický náboj a je definována vztahem (1.6):

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{S}{l}, \quad (1.6)$$

kde S je plocha dielektrika a l je jeho tloušťka [5].

1.1.1 Elektrická polarizace dielektrik

Jak již bylo zmíněno výše, vložením dielektrika do elektrického pole dochází k jeho polarizaci. Abychom mohli vysvětlit chování dielektrika v elektrostatickém poli, je potřeba rozlišovat dva případy dielektrik – polární a nepolární dielektrika [8].

Jako polární dielektrika označujeme ta, která mají nenulový dipólový moment i bez přítomnosti elektrostatického pole. Směr těchto dipólových momentů je však neuspořádaný. Příkladem takového dielektrika je molekula vody H_2O nebo kyseliny chlorovodíkové HCl [8]

Nepolární dielektrika mají symetricky rozložený kladný a záporný náboj a tím pádem nemají vlastní dipólový moment. Příkladem takového dielektrika je molekula oxidu uhličitého CO_2 nebo methanu CH_4 [9, 8]

1.1.1.1 Pružná (deformační) polarizace

Pružné polarizaci podléhají nepolární dielektrika. Po vložení dielektrika do elektrostatického pole dojde k rychlému vychýlení pružně vázaných nábojů (elektronů, iontů) na malé vzdálenosti. Jakmile elektrostatické pole přestane na dielektrikum působit, dojde k okamžitému návratu nábojů do původního stavu. Rozlišujeme dva typy pružné polarizace – elektronovou a iontovou [5].

Při elektronové polarizaci dochází ke vzniku dipólu tak, že se těžiště kladného náboje (jádra) posune ve směru vektoru intenzity elektrického pole a těžiště záporného náboje (elektronového obalu) se naopak posune proti jeho směru. Směr dipólových momentů je proto shodný se směrem vektoru intenzity tohoto pole. Elektronová polarizace není závislá na teplotě (Obr. 1.1a) [8].

K iontové polarizaci dochází v dielektrících, která obsahují iontové vazby. Působením elektrostatického pole se kladné a záporné ionty vůči sobě posunou a vznikne

tak dipólový moment. Iontová polarizace je na rozdíl od té elektronové na teplotě závislá. Čím vyšší je teplota, tím větší je polarizovatelnost (Obr. 1.1b) [5].

1.1.1.2 Relaxační polarizace

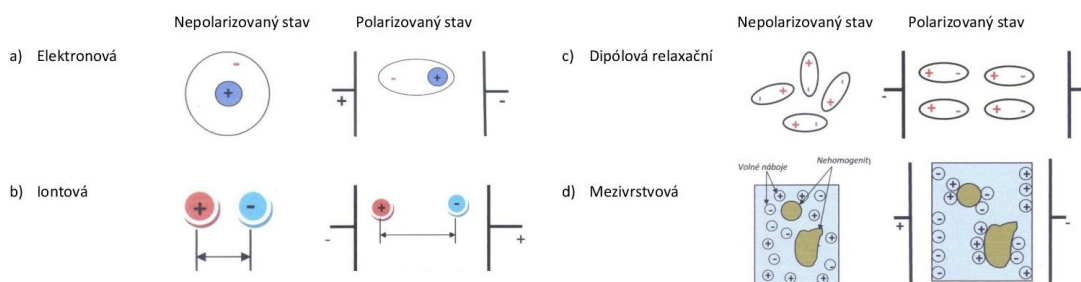
S relaxační polarizací se setkáváme u dielektrik, která obsahují polární částice (dipólové molekuly nebo ionty). Po vložení dielektrika do elektrostatického pole přechází jeho polární částice do polarizovaného stavu. Tento způsob polarizace není tak rychlý jako polarizace pružná a je závislý na teplotě. Stejně tak jako u pružné polarizace rozlišujeme dva typy polarizace relaxační – dipólovou a iontovou relaxační polarizací [8].

Dipólová relaxační polarizace se vyskytuje u polárních dielektrik. Po vložení dielektrika do vnějšího elektrostatického pole se jeho molekuly začnou stáčet tak, aby směr vektorů dipólového momentu byl shodný se směrem vektoru vnějšího elektrostatického pole (Obr. 1.1c) [5, 8].

Iontová relaxační polarizace probíhá u dielektrik, která mají nepravidelně uspořádané ionty. Takovými dielektriky jsou např. anorganická skla nebo keramika se skelnou fází [5].

1.1.1.3 Mezivrstevná (migrační) polarizace

S mezivrstevnou polarizací se setkáváme u dielektrik, která mají nehomogenní strukturu. To znamená, že se v nich vyskytují rozhraní, poruchy a přechody mezi materiály. Při vložení dielektrika do elektrostatického pole se začnou volné náboje pohybovat a hromadit se na rozhraní látek. Tvoří se tak prostorový náboj (Obr. 1.1d). Ve srovnání s ostatními způsoby polarizace je tento způsob pomalejší. Mezivrstevná polarizace je závislá na teplotě [5].



Obr. 1.1: Typy elektrické polarizace dielektrik (převzato a upraveno z [5])

1.1.2 Spontánní polarizace

Některé látky jsou schopny polarizace, aniž by byly vloženy do elektrostatického pole. Mezi takovéto látky řadíme piezoelektrika, pyroelektrika a feroelektrika [6].

Mezi piezoelektrika řadíme krystaly, které nemají střed symetrie. Polarizaci piezoelektrika vyvoláme mechanickou deformací (např. tlakem, tahem, ohybem nebo krutem). Naopak pokud na krystal budeme působit elektrickým polem, dojde k jeho deformaci. Schopnost polarizace za působení mechanické deformace má 20 z 32 krystalografických tříd [6].

Jako pyroelektrika označujeme krystaly, které jsou trvale polarizované, avšak polarizaci je možné ovlivňovat změnou teploty. Aby byl krystal trvale polarizován, musí obsahovat permanentní dipóly. Zároveň v krystalu musí existovat alespoň jeden směr, který postrádá střed souměrnosti, tzv. polární osa. Účinky trvalé polarizace se uplatňují pouze ve směru polárních os. v těchto směrech se pak také uplatňují pyroelektrické účinky. Požadavky na trvalou polarizaci a minimálně jednu polární osu splňuje 10 z 20 piezoelektrických krystalografických tříd [6, 10].

Látky, které jsou spontánně polarizovatelné, ale při překročení tzv. Curieovy teploty polarizace většinou zmizí, se nazývají feroelektrika. Spontánní polarizace feroelektrik se vysvětluje existencí feroelektrických domén. Domény jsou malé oblasti feroelektrik, které se dají spontánně polarizovat jako celek. Jednotlivé domény mají různý směr vektoru polarizace. Směry těchto vektorů můžeme trvale změnit působením vnějšího elektrického pole [6].

1.2 Piezoelektrický jev

Piezoelektrický jev (z řeckého piezein – tlačit) byl objeven roku 1880 bratry Curieovými při pozorování krystalů turmalínu. Turmalín je souhrnný název pro skupinu minerálů s trigonální krystalografickou soustavou a jeho obecný vzorec je $A(D_3)G_6(T_6O_{18})(BO_3)_3X_3Z$ [11, 12, 13]. Jednotlivé pozice ve vzorci jsou obsazovány těmito prvky :

- A – Ca, Na, K, někdy tato pozice zůstává neobsazena
- D – Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li, Mg^{2+} , Mn^{2+}
- G – Al, Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+}
- T – Si
- X – O, OH
- Z – F, O, OH

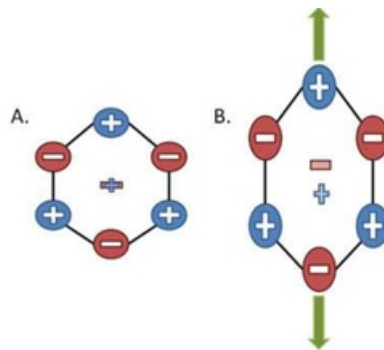
Bratři Curieovi zjistili, že vlivem mechanické deformace turmalínu (např. tahem nebo tlakem) dochází k jeho polarizaci – tento jev se nazývá přímý piezoelektrický

jev. O rok později objevili nepřímý piezoelektrický jev – přivedením napětí na krystal dochází k jeho deformaci [11, 12].

Jak již bylo zmíněno, piezoelektrický jev se vyskytuje pouze u krystalů, které nejsou středově symetrické. Nejznámějším piezoelektrickým materiálem je monokrystalický křemen [14, 15].

1.2.1 Podstata piezoelektrického jevu

Podstatu piezoelektrického jevu lze vysvětlit na atomární úrovni. U krystalu v nezdeformované formě se elektrická těžiště kladného i záporného náboje nachází ve stejném bodě (Obr. 1.2A). Deformací krystalu se tato těžiště od sebe vzdálí a na jeho povrchu se objeví elektrický náboj (Obr. 1.2B) [12].



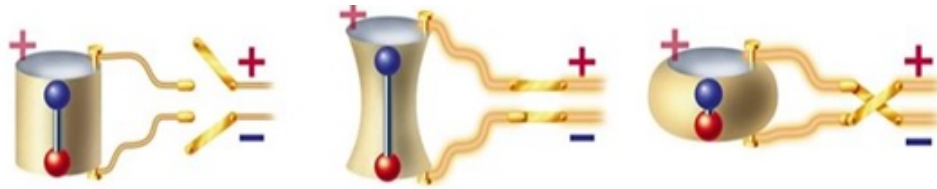
Obr. 1.2: Molekulární model vysvětlující piezoelektrický jev, A. molekula v klidu, B. molekula deformovaná vnější silou (převzato a upraveno z [15])

Budou-li na krystal umístěny vodivé elektrody, lze mezi nimi měřit elektrické napětí, jehož polarita závisí na směru působení deformační síly (Obr. 1.3) tzn. bude-li krystal natahován resp. stlačován, bude polarita piezoelektrického napětí opačná [12, 16, 15].



Obr. 1.3: Přímý piezoelektrický jev (převzato a upraveno z [16])

V případě nepřímého piezoelektrického jevu dochází k deformaci krystalu vlivem působení vnějšího elektrického pole (Obr. 1.4). To, zda dojde k jeho kontrakci nebo expanzi závisí na orientaci tohoto pole. Pokud bychom na krystal přivedli střídavé napětí krystal by se rozvibroval. Získali bychom tak zdroj zvuku nebo ultrazvuku [12, 16].



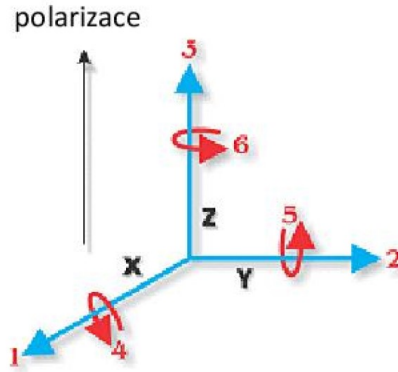
Obr. 1.4: Nepřímý piezoelektrický jev (převzato a upraveno z [16])

1.2.2 Piezoelektrické parametry

Piezoelektrické materiály jsou schopny přeměňovat mechanickou energii na elektrickou a naopak. K popisu tohoto chování slouží několik parametrů. Jelikož jsou piezoelektrické materiály anizotropické (tzn. v různých směrech mají různé vlastnosti), vztahují se konstanty jak na směr aplikované mechanické či elektrické síly, tak na směr kolmý k aplikované síle. Z tohoto důvodu mají konstanty většinou dva dolní indexy [17, 18, 19].

První dolní index udává směr aplikovaného či indukovaného elektrického pole. Druhý dolní index pak udává směr mechanického namáhání nebo deformace. Horní index pak popisuje konstantní mechanické či elektrické okrajové podmínky. Přesný význam jednotlivých indexů bude popsán u jednotlivých veličin [17, 18, 19].

Směr polarizace materiálu je obvykle zvolen tak, aby se shodoval se směrem osy z v pravoúhlém systému krystalografických os X , Y a Z . Tyto osy jsou reprezentovány indexy 1, 2 a 3 a smykové napětí podél těchto os je reprezentováno indexy 4, 5 a 6 (Obr. 1.5) [17, 18, 19].



Obr. 1.5: Pravoúhlý krystalografický systém (převzato a upraveno z [17])

Dielektrická konstanta (relativní permitivita)

Relativní permitivita je definována jako podíl absolutní permitivity ku permitivitě vakua nebo také jako podíl kapacity kondenzátoru, který je vyplněn dielektrikem, ku kapacitě kondenzátoru bez dielektrika (1.4,1.5) [5, 7].

Absolutní permitivita (zkráceně permitivita) je definována jako poměr elektrické indukce ku intenzitě elektrického pole. Jednotkou permitivity je $[F \cdot m^{-1}]$ a vyjádřit ji lze vztahem (1.7):

$$\varepsilon = \frac{D}{E}, \quad (1.7)$$

kde D je elektrická indukce a E je intenzita elektrického pole [19].

ε^T je permitivita při konstantním napětí a ε^S je permitivita při konstantní deformaci. Co se týče dolních indexů u permitivity, první index udává směr dielektrického posuvu a druhý index udává směr intenzity elektrického pole [17]. Například:

- ε_{11}^T je permitivita pro elektrickou indukci a intenzitu elektrického pole ve směru osy 1 (kolmo ke směru, ve kterém je materiál polarizován), při konstantním napětí [17].
- ε_{33}^S je permitivita pro elektrickou indukci a intenzitu elektrického pole ve směru osy 3 (rovnoběžně se směrem, ve kterém je materiál polarizován), při konstantní deformaci [17].

Dielektrický ztrátový činitel

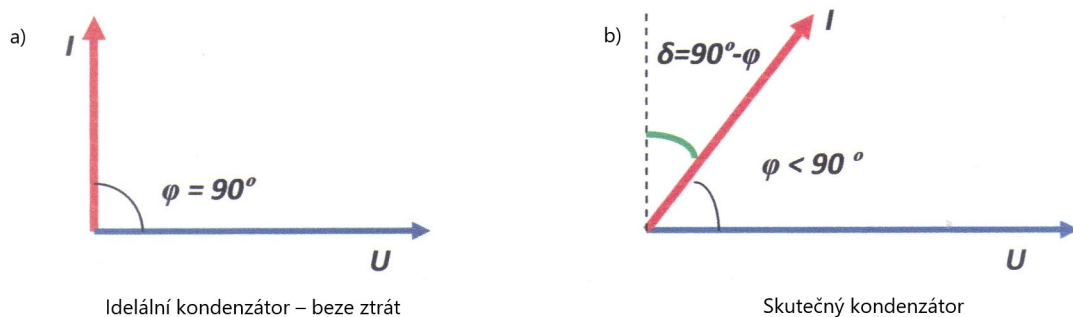
Reálné dielektrikum oproti tomu ideálnímu má nenulovou elektrickou vodivost. Kromě toho také obsahuje nečistoty, vlhkost a příměsi. Pokud k reálnému dielektriku přiložíme elektrické pole, dojde v dielektriku ke vzniku nestacionárních pochodů, které vedou ke ztrátám energie. Ztrátová energie představuje celkovou energii, která je

rozptýlena do elektrického pole za jednotku času. Tyto ztráty se vyznačují ohřevem dielektrika a změnou fázového úhlu mezi napětím a proudem [20]

Pro vysvětlení uvažujme kondenzátor s dielektrikem připojený ke zdroji střídavého napětí. Pro ideální kondenzátor platí, že fázový posun mezi napětím a proudem roven 90° (Obr. 1.6a). Pro reálný kondenzátor je fázový posun menší než 90° (Obr. 1.6b). Fázový úhel pro reálný kondenzátor je definován vztahem (1.8):

$$\varphi = 90^\circ - \delta, \quad (1.8)$$

kde δ znamená ztrátový úhel, který popisuje míru nedokonalosti dielektrika [5, 20].



Obr. 1.6: Fázový úhel kondenzátoru (převzato a upraveno z [5])

Dielektrický ztrátový činitel, známý také jako disipační faktor, je definován jako tangens dielektrického ztrátového úhlu ($\tan \delta$). Ztrátový činitel představuje poměr efektivní vodivosti k účinné susceptanci (1.9) v paralelním obvodu. Dielektrický ztrátový činitel se dá měřit pomocí impedančního můstku. Měření se obvykle provádí při frekvenci 1kHz [17, 18].

$$\tan \delta = \frac{\text{vodivost}}{\text{susceptance}} \quad (1.9)$$

Mechanický faktor kvality

Mechanický faktor kvality udává stupeň mechanické ztráty piezoelektrického rezonátoru v rezonanci [3]. Je definován jako podíl reaktance ku rezistanci v náhradním sériovém zapojení elektrického obvodu. Jeho velikost je ovlivněna tvarem piezokeramiky [21]. Můžeme jej zapsat pomocí vztahu (1.10) [3]:

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{mechanická energie uložena při rezonanci}}{\text{mechanická energie ztracena za jeden rezonanční cyklus}}. \quad (1.10)$$

Curieova teplota

Při teplotách nad Curieovu teplotu se krystalická struktura materiálu mění z piezoelektrické (nesymetrické) na nepiezoelektrickou (symetrickou) formu a materiál tak ztrácí jak feroelektrické, tak piezoelektrické vlastnosti. Tato změna fáze je doprovázena vrcholem dielektrické konstanty právě při Curieově teplotě [18, 22].

Curieova teplota bývá vyjádřena ve stupních Celsia. Například pro piezoelektrickou keramiku $BaTiO_3$ je $T_C = 120$ °C. Ztráta piezoelektrických vlastností i při tak relativně nízkých teplotách brání jejímu využití ve vysokoteplotních aplikacích [22].

Piezoelektrická nábojová konstanta

Piezoelektrická nábojová konstanta d_{ij} je definována jako polarizace generovaná piezoelektrickým materiálem na jednotku aplikovaného mechanického napětí, nebo také jako deformace materiálu vyvolaná působením vnějšího elektrického pole. Tuto definici lze zapsat pomocí následující rovnice (1.11) [17, 18, 19]:

$$\begin{aligned} d_{ij} &= \frac{\text{plošná hustota náboje}}{\text{aplikované mechanické napětí}} \\ &= \frac{\text{vyvolaná deformace}}{\text{aplikované elektrické pole}} [C \cdot N^{-1}], [m \cdot V^{-1}]. \end{aligned} \quad (1.11)$$

První dolní index nábojové konstanty udává směr polarizace při nulové intenzitě vnějšího elektrického pole nebo směr intenzity aplikovaného elektrického pole. Druhý dolní index pak udává směr aplikovaného mechanického napětí nebo směr deformace [19]. Například:

- d_{33} je indukovaná polarizace ve směru osy 3 na jednotku aplikovaného mechanického napětí ve směru osy 3. Nebo také deformace ve směru osy 3 na jednotku aplikovaného vnějšího elektrického pole ve směru osy 3 [19].
- d_{31} je indukovaná polarizace ve směru osy 3 na jednotku aplikovaného mechanického napětí ve směru osy 1. Nebo také mechanická deformace materiálu ve směru osy 1 na jednotku aplikovaného elektrického pole ve směru osy 3 [19].
- d_{15} je indukovaná polarizace ve směru osy 1 na jednotku smykového napětí, které je aplikováno okolo osy 2. Nebo také indukované smykové napětí okolo osy 2 na jednotku aplikovaného elektrického pole [17].

Piezelektrická napěťová konstanta

Piezelektrická napěťová konstanta g_{ij} je definována jako elektrické pole vytvořené v materiálu za působení mechanického napětí. Případně může být definována také jako deformace materiálu vyvolaná působením elektrické indukce. Napěťovou konstantu můžeme zapsat pomocí následující rovnice (1.12) [17, 18, 19]:

$$\begin{aligned} g_{ij} &= \frac{\text{indukované elektrické pole}}{\text{aplikované mechanické napětí}} \\ &= \frac{\text{vyvolaná deformace}}{\text{aplikovaná elektrická indukce}} [Vm \cdot N^{-1}], [m^2 \cdot C^{-1}]. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Co se týče dolních indexů u napěťové konstanty, první index udává směr elektrického pole vytvořeného v materiálu, nebo směr aplikované elektrické indukce. Druhý index pak odkazuje na směr aplikovaného mechanického napětí nebo na směr vyvolané deformace [19]. Například:

- g_{33} ve směru osy 3 je indukované elektrické pole vyvolané mechanickým napětím také ve směru osy 3. Nebo deformace materiálu ve směru osy 3 vyvolaná vnějším elektrickým polem, které působí také ve směru osy 3 [19].
- g_{31} ve směru osy 3 je indukované elektrické pole vyvolané mechanickým napětím ve směru osy 1. Nebo deformace materiálu ve směru osy 1 způsobená vnějším elektrickým polem působícím ve směru osy 3 [19].
- g_{15} je indukované elektrické pole ve směru osy 1 vyvolané smykovým napětím okolo osy 2. Nebo indukované smykové napětí okolo osy 2 vyvolané působením vnějšího elektrického pole ve směru osy 1 [17].

Youngův modul pružnosti

Youngův modul Y popisuje mechanickou tuhost piezelektrického materiálu. Lze jej vyjádřit jako poměr mezi mechanickým napětím a deformací materiálu. Hodnota Youngova modulu závisí na směru mechanického napětí a deformace a také na elektrických vlastnostech [18].

Elastická poddajnost s je převrácenou hodnotou Youngova modulu, který je vyjádřen poměrem mechanického napětí ku deformaci. Elastickou poddajnost můžeme vyjádřit vztahem (1.13):

$$s = \frac{1}{Y} = \frac{\text{deformace}}{\text{mechanické napětí}}, [m^2 \cdot N^{-1}]. \quad (1.13)$$

Elektromechanický vazebný koeficient (součinitel vazby, coupling faktor)

Elektromechanický vazebný koeficient k popisuje, jak efektivně piezoelektrický materiál převádí elektrickou energii na mechanickou a naopak [17].

Elektromechanický vazebný koeficient pro nepřímý piezoelektrický jev může být popsán následující rovnicí (1.14) [18]:

$$k_{eff} = \sqrt{\frac{\text{elektrická energie přeměněná na mechanickou}}{\text{aplikovaná elektrická energie}}}. \quad (1.14)$$

Pro přímý piezoelektrický jev pak platí rovnice (1.15) [18]:

$$k_{eff} = \sqrt{\frac{\text{mechanická energie přeměněná na elektrickou}}{\text{aplikovaná mechanická energie}}}. \quad (1.15)$$

1.3 Piezoelektrické materiály

Piezoelektrické materiály jsou materiály vykazující piezoelektrický jev. Tyto materiály můžeme rozdělit do několika skupin [14]:

- Přírodně se vyskytující piezokrystaly: křemík, sacharóza, vinan sodno-draselný (známý také jako Rochelleská sůl nebo Seignettova sůl), topaz, turmalín, berilit ($AlPO_4$, ojedinělý fosfátový minerál, jehož struktura je stejná jako struktura křemíku).
- Syntetické krystaly: galium orthofosfát ($GaPO_4$), langasit (lanthan galium silikát, $La_3Ga_5SiO_{14}$).
- Piezoelektrická keramika: Titaničitan barnatý ($BaTiO_3$), titaničitan olovnatý ($PbTiO_3$), titaničitan-zirkoničitan olovnatý ($Pb(Zr, Ti)O_3$ neboli PZT) a jiné.
- Biologické piezoelektrické materiály: dřevo, hedvábí, kost, zubovina, sklovina, kolagen.

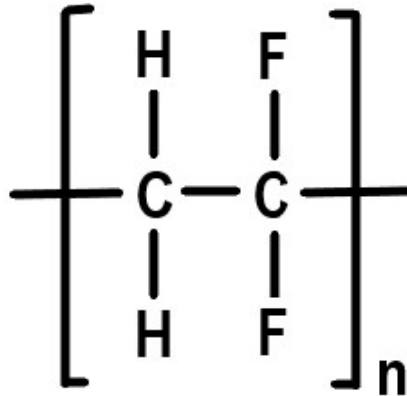
1.3.1 Piezoelektrické polymery

Výhoda piezoelektrických polymerů oproti piezoelektrickým keramikám spočívá v jejich jednoduché a poměrně levné výrobě, nízkoteplotním zpracování, vysoké mechanické flexibilitě a přizpůsobitelných vlastnostech. Dalšími přednostmi piezopolymerů jsou také netoxičita a možné zpracování do formy nanostruktur, což umožňuje využití piezopolymerů v bioaplikacích [23].

Nevýhodou piezopolymerů jsou nízké piezoelektrické vlastnosti, jako piezoelektrická nábojová konstanta (d_{33}) [23].

Mezi nejvýznamnější piezopolymery patří PVDF [poly(viniliden fluorid)] a jeho kopolymer P(VDF – TrFE) [poly(viniliden fluorid-trifluoroethylen)]. PVDF je krystalický polymer tvořený monomery $-(CH_2-CF_2)_n-$ (Obr. ??). Může krystalizovat do

pěti různých fází: $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ a ε , z nichž je nejméně polární fáze α a naopak fáze β je polární nejvíce. Přirozeně tuhne do fáze α avšak fáze β můžeme docílit protažením za vyšších teplot. Kopolymer P(VDF – TrFE) krystalizuje převážně do fáze β . Správným zpracováním piezopolymerů tak může být vynechán krok polarizace [23].



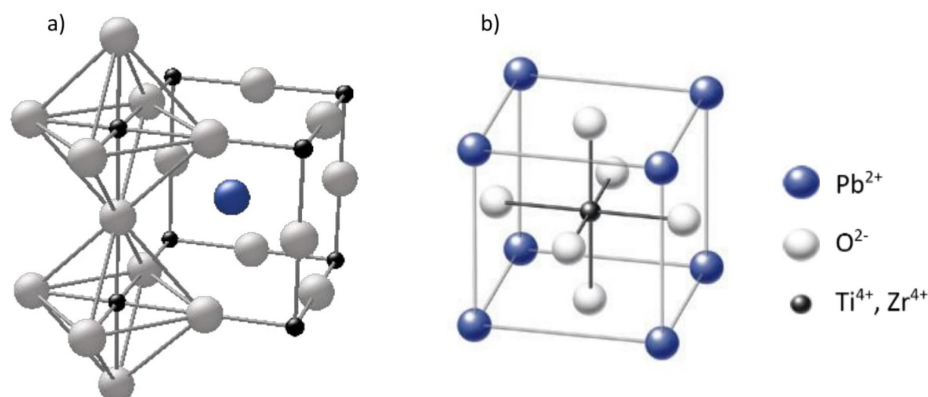
Obr. 1.7: Chemický vzorec PVDF

1.3.2 Piezoelektrická keramika

Mezi významné piezoelektrické materiály patří piezoelektrická keramika (zkráceně piezokeramika). Piezokeramika je feroelektrický materiál s polykrystalickou strukturou obsahující četné krystality (domény). Každá doména je tvořena mnoha elementárními buňkami. Elementární buňky vykazují krystalickou strukturu perovskitu jejíž obecný vzorec je $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$. A značí velký bivalentní kovový kationt (například kationt baria (Ba) nebo olova (Pb)). B značí tetravalentní kovový kationt (kationt titanu (Ti) nebo zirkonia (Zr)) [16, 19].

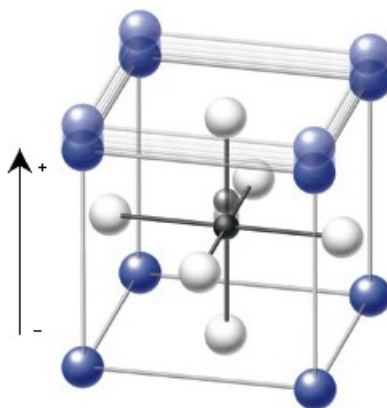
Při teplotách nad Curieovu teplotu (T_C) vykazují elementární buňky prostou kubickou symetrii. Tato struktura je středově symetrická, což znamená, že těžiště kladného a záporného náboje se nachází ve stejném bodě a v materiálu nejsou přítomny žádné dipólové momenty [19].

Na Obr. 1.8 jsou zobrazeny dva alternativní pohledy na krystalickou strukturu perovskitu při teplotách vyšších než T_C . Na Obr. 1.8a tetravalentní kationty (Ti^{4+}, Zr^{4+}) tvoří rohy krychle, zatímco bivalentní kationt (Pb^{2+}, Ba^{2+}) je umístěn v jejím středu. Bivalentní anionty (O^{2-}) jsou umístěny ve středu každé hrany krychle. Na Obr. 1.8b jsou rohy krychle osázeny bivalentními kationty (Pb^{2+}, Ba^{2+}) a tetravalentní kationt (Ti^{4+}, Zr^{4+}) je umístěn v jejím středu. Bivalentní anionty (O^{2-}) obsazují středy stěn krychle [16].



Obr. 1.8: Struktura perovskitu (převzato a upraveno z [16])

Při teplotách nižších, než je T_C se kubická symetrie elementární buňky mění na symetrii tetragonální nebo rombickou, ve které těžiště kladného a záporného náboje nejsou ve stejném bodě a každá elementární buňka má svůj dipólový moment (1.9) [19].



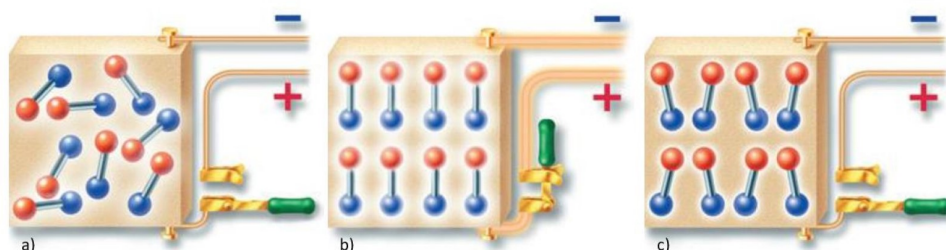
Obr. 1.9: Tetragonální symetrie perovskitu (pod T_C) (převzato a upraveno z [16])

Elementární buňky v celém objemu materiálu vytváří tzv. Weissovy domény. v rámci těchto domén jsou dipólové momenty elementárních buněk souhlasně orientovány. Výsledný dipólový moment domény je dán vektorovým součtem dipólových momentů elementárních buněk tvořících tuto doménu [19].

1.3.2.1 Polarizace

Ihned po slinování jsou dipólové momenty jednotlivých Weissových domén náhodně orientovány (1.10a). Keramický materiál je tak navenek izotropní a nevykazuje žádné piezoelektrické vlastnosti [19].

Aby keramika získala piezoelektrické vlastnosti, je zapotřebí dipólové momenty jednotlivých domén orientovat a to se děje pomocí polarizace. Aby se vzorek dal polarizovat a charakterizovat, je nutné na vzorek ihned po vyžhání nanést elektrody. Při procesu polarizace je keramický materiál vystaven silnému elektrickému poli. Celý proces probíhá při teplotě nižší, než je T_C . Dipólové momenty se vlivem vnějšího elektrického pole natáčejí ve směru jeho intenzity (1.10b). Tato orientace elektrických dipólů bude udržována i po odstranění vnějšího elektrického pole (1.10c) [19].



Obr. 1.10: Dipólový moment domén: a) před polarizací, b) během polarizace, c) po polarizaci (převzato a upraveno z [16])

Hystezerní křivka

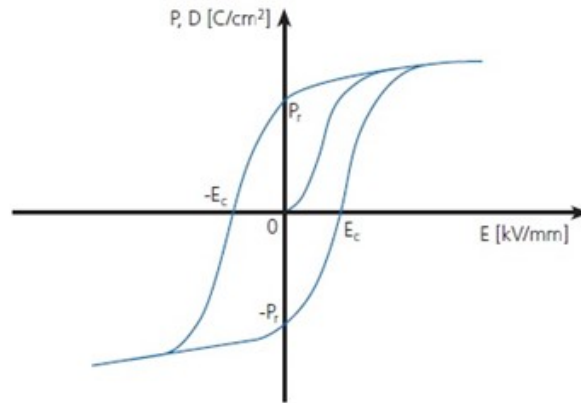
Průběh polarizace znázorňuje hysterezní křivka na Obr. 1.11. Hysterezní křivka popisuje závislost polarizace (resp. elektrické indukce) na intenzitě elektrického pole [19].

Pokud je nepolarizovaný vzorek piezokeramiky vložen do elektrického pole s rostoucí intenzitou, začnou se elektrické dipóly natáčet ve směru tohoto pole a polarizace vzorku začne narůstat po tzv. inicializační křivce. Po dosažení určité hodnoty intenzity elektrického pole již polarizace dále nenarůstá (všechny dipóly jsou natočeny ve směru intenzity elektrického pole). Říká se, že materiál dosáhl saturační polarizace P_S . Po odstranění elektrického pole polarizace materiálu mírně poklesne. V materiálu zůstává remanentní polarizace P_r [16, 19].

Pokud je polarizovaný materiál vystaven elektrickému poli opačné intenzity, dojde nejprve k poklesu polarizace na nulu a poté začne polarizace narůstat v záporném směru, dokud nedosáhne záporné saturační polarizace $-P_S$. Opětovným odstraněním elektrického pole materiál dosáhne záporné remanentní polarizace $-P_r$.

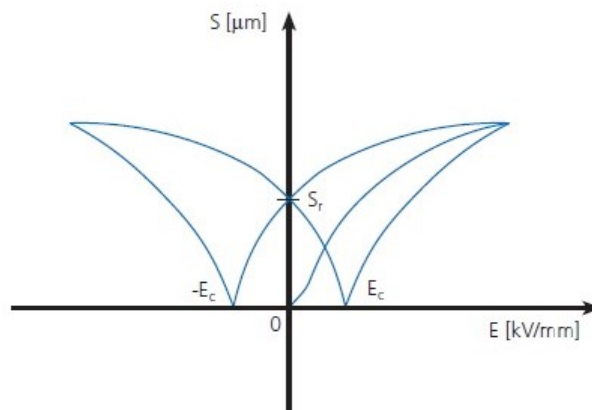
Při následném nárůstu intenzity elektrického pole v kladném směru polarizace opět poklesne na nulu [16, 19].

Tvar hysterezní křivky závisí na druhu piezokeramiky [19].



Obr. 1.11: Hysterezní křivka (převzato a upraveno z [16])

Na Obr. 1.12 lze vidět závislost deformace piezokeramiky S na intenzitě aplikovaného elektrického pole E . Tato křivka připomíná tvarem motýla, a proto bývá označována jako “butterfly curve“. Opět se vychází z nulové polarizace. S rostoucí intenzitou elektrického pole narůstá míra deformace piezokeramiky až do doby, než dosáhne saturačního bodu. Po odstranění elektrického pole se míra deformace sníží na hodnotu remanentní deformace. Aplikací elektrického pole o záporné intenzitě míra deformace klesá a při intenzitě $-E_C$ zcela vymizí. Pokud by intenzita elektrického pole byla i nadále snižována, míra deformace materiálu by opět začala narůstat [16].



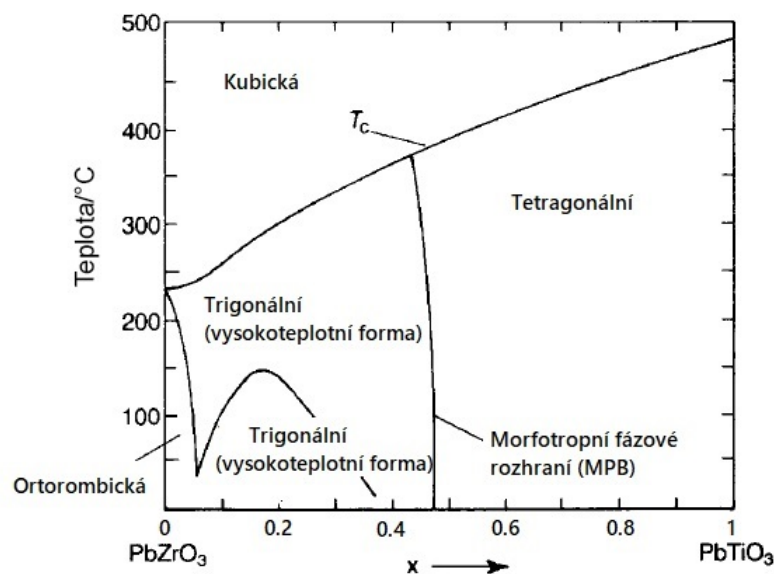
Obr. 1.12: Butterfly curve (převzato a upraveno z [16])

1.3.2.2 Olovnatá piezokeramika

Titaničitan-zirkoničitan olovnatý (PZT)

Titaničitan-zirkoničitan olovnatý [$Pb(Zr_{1-x}Ti_xO_3)$], běžně označovaný zkratkou PZT, je považován za jednu z nejvíce prostudovaných a používaných piezokeramik. PZT je tuhý roztok feroelektrického titaničitanu olovnatého ($PbTiO_3$) a neferoelektrického zirkoničitanu olovnatého ($PbZrO_3$). Díky různým poměrům těchto dvou složek lze vytvořit velké množství materiálů s různými vlastnostmi. Je-li dominantní složkou PZT složka zirkoničitá, je materiál v trigonální fázi, v tetragonální fázi je materiál v případě, že převažuje složka titaničitá [1, 24].

Na Obr. 1.13 je fázový diagram PZT ve kterém je znázorněno fázové rozhraní (MPB z angl. morphotropic phase boundary). MPB definuje složení, ve kterém dochází k náhlé strukturální změně systému. Strukturální změna je téměř nezávislá na teplotě, závisí pouze na složení systému [1, 24]. Přestože je MPB ve fázovém diagramu zaznačeno jako ostrá hranice předpokládá se, že v konečném rozsahu složení okolo MPB se v PZT vyskytuje směs tetragonální a trigonální fáze. Při pokojové teplotě (300K) tyto dvě fáze koexistují v rozsahu fázového složení $0,455 \leq x \leq 0,48$, kde x je mol % $PbTiO_3$. Materiály se složením v blízkosti MPB se vyznačují vysokými piezoelektrickými koeficienty [1, 24].



Obr. 1.13: Fázový diagram pro $Pb(Zr_{x-1}Ti_xO_3)$ (převzato a upraveno z [24])

Dopovaná PZT keramika

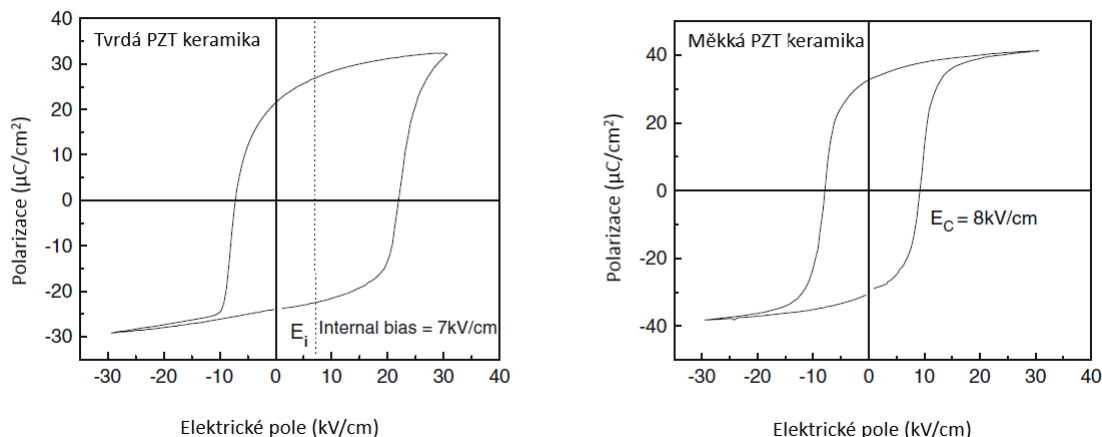
Požadovaných vlastností PZT, jehož jednotlivé složky mají obecný vzorec $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$, lze dosáhnout nahrazením malého množství kationtů (1-2 mol. %) dopanty. Dopanty jsou většinou přidávány do PZT, jehož složení leží ve fázovém diagramu v blízkosti MPB. Dopanty, které se používají pro modifikace PZT, můžeme rozdělit na tři druhy [1, 2]:

- Isovalentní dopanty – mají podobnou valenci a iontové poloměry jako nahrazované ionty. Kationty Pb^{2+} bývají nahrazeny například kationty Ba^{2+} nebo Sr^{2+} a kationty Zr^{4+} mohou být nahrazeny kationty Sn^{4+} . Tento druh dopantů snižuje T_C a ztrátový faktor, a naopak zvyšuje permitivitu a rychlost stárnutí materiálu [1].
- Donorové dopanty – jsou kationty s vyšší valencí jako například La^{3+} , Nd^{3+} pro substituci pozice A a kationty Nb^{5+} a Ta^{5+} jako substituenty pozice B. PZT s donorovými dopanty se nazývá **měkká PZT keramika**. Donorový dopant v krystalické struktuře vytváří kationtové vakance. Měkká keramika má nižší T_C , velkou hodnotu permitivity a dielektrického ztrátového činitele [1, 25].
- Akceptorové dopanty – mají nižší valenci jako nahrazované kationty. Jako substituenty pozice A se používají kationty K^+ a Na^+ . Substituenty pozice B jsou například kationty Sc^{3+} , Mg^{2+} nebo Fe^{3+} . Akceptorové dopanty vytváří v krystalické struktuře materiálu kyslíkové vakance. PZT keramice s akceptorovými dopanty se říká též **tvrdá PZT keramika**. Vyznačuje se vyšší T_C , velkým mechanickým součinitelem vazby, vysokým mechanickým faktorem kvality a nízkou piezoelektrickou nábojovou konstantou [1, 25].

1.3.2.3 Bezolovnatá piezokeramika

Bezolovnaté piezokeramiky byly objeveny stejně jako PZT v 50. letech 20. století, avšak kvůli jejich nižším piezoelektrickým vlastnostem byl výzkum soustředěn právě na PZT materiály [1].

Z důvodu toxicity olova a jeho oxidů, které mohou kontaminovat životní prostředí a poškodit lidské zdraví, vydal v červnu roku 2011 Evropský parlament směrnici 2011/65/EU o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních. Mezi tyto látky patří i PZT. Je proto snahou nahradit olovnatou piezokeramiku keramikou bezolovnatou, která by měla alespoň srovnatelné ne-li lepší piezoelektrické vlastnosti [1, 26, 27].



Obr. 1.14: Hysterezní křivka tvrdé a měkké PZT keramiky (převzato a upraveno z [2])

Titaničitan barnatý ($BaTiO_3$)

Prvním objeveným polykrystalickým keramickým materiálem, který vykazoval ferroelektrické vlastnosti se stal barium titanát (BT). Po dobu 50. let minulého století byl BT považován za vážného kandidáta na materiál pro piezoelektrické měniče, avšak po objevení PZT s lepšími piezoelektrickými vlastnostmi byl BT tímto materiálem nahrazen [28].

Stejně jako PZT vykazuje i BT strukturu perovskitu. Nízká T_C a četné polymorfni fázové přechody omezují jeho celkové využití. Při teplotách nad Curieovu teplotu (120-135 °C) se BT nachází v kubické fázi a je paraelektrický. Při teplotách nižších, než je T_C zaujímá materiál fázi tetragonální. Ortorombickou fázi zaujímá v případě, kdy se teplota pohybuje mezi 5 °C až -90 °C. Jestliže je teplota nižší než -90 °C zaujímá BT fázi trigonální [2, 29].

Jelikož je BT nejjednodušším bezolovnatým piezokeramickým materiálem, je v poslední době opět intenzivně zkoumán. Nejběžněji používanou metodou pro syntézu BT je konvenční keramická cesta využívající $BaCO_3$ a TiO_2 . Směs těchto dvou složek je nejprve kalcinována na 600-800 °C a poté je na vzduchu slinována při teplotě 900-1350°C. Vlivem vysoké teploty dochází k růstu zrn a v materiálu je vždy přítomen určitý stupeň porozity. v materiálu se také mohou tvořit sekundární fáze jako například Ba_2TiO_4 . Piezoelektrický nábojový koeficient d_{33} takto syntetizovaného BT je přibližně 190 pC/N. Za účelem zlepšení piezoelektrických vlastností jsou testovány nové metody syntézy BT. Nedávno Shao a kol. uvedli, že lepšími vlastnostmi BT dosáhne, pokud je syntetizován metodou v pevném stavu. Při syntéze metodou v pevném stavu a slinovací teplotě 1210 °C je d_{33} 419 pC/N [29].

V dnešní době je BT kvůli své vysoké permitivitě převážně využíván jako materiál pro výrobu kondenzátorů [29].

Stejně jako PZT lze i BT dopovat za účelem zlepšení piezoelektrických vlastností. Pro úpravu piezoelektrických vlastností BT jsou používány isovalentní ionty. Subsistentem baria může být například vápník nebo stroncium. Titan může být substituován zirkoniem nebo hafniem. Přidáním zirkonia do BT vzniká barium zirkonát titanát ($Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$, BZT), který má lepší dielektrické i piezoelektrické vlastnosti [4].

Kromě BZT svou pozornost mnoho výzkumů soustředí na barium kalcium zirkonát titanát ($(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$) zkráceně BCZT, který je velmi dobrým kandidátem pro mnohé aplikace jako jsou vícevrstvé keramické kondenzátory, piezoelektrické pohony a odpory s kladným teplotním koeficientem. Piezoelektrické a feroelektrické vlastnosti BCZT mohou být upravovány změnou poměrů Ba/Ca a Zr/Ti. Nevýhodou BCZT jsou požadavky na vysokou slinovací teplotu (>1450 °C), která neodpovídá průmyslovým požadavkům. Za účelem snížení slinovací teploty je nezbytné vyrábět prášky s velmi jemnými částicemi a homogenní distribucí [29, 4].

Dle předběžných výsledků (Liu a Ren, 2009) vykazuje vysoký nábojový koeficient ($d_{33} = 620$ pC·N⁻¹) $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ což je pseudobinární tuhý roztok $(1-w)Ba(Ti_{0.80}Zr_{0.20})O_3 - w(Ba_{0.70}Ca_{0.30})$ pro $w = 0.50$. Účinky výrobních parametrů na fázovou strukturu a dielektrické vlastnosti BCZT nebyly publikovány [29, 4].

BCZT keramika může být slinována různými metodami: jiskrovým plazmovým slinováním (SPS), dvoustupňovým slinováním (TSS), a konvenčním slinováním (CS). Výchozími materiály pro přípravu prášku pro konvenční slinování jsou prášky uhličitanu barnatého ($BaCO_3$), uhličitanu vápenatého ($CaCO_3$), oxidu titaničitého (TiO_2) a oxidu zirkoničitého (ZrO_2). Tyto prášky jsou vyráběny metodou vysokoenergetického kulového mletí v planetárním kulovém mlýnu. Umleté prášky jsou kalcinovány při teplotě od 600 do 1200 °C. Po kalcinaci jsou prášky lisovány do tvaru pelet. Slinovací teplota pelet se pohybuje přibližně mezi 1250 až 1400 °C [27, 4].

$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT)

BNT systém je jako feroelektrikum znám již od roku 1961. BNT vykazuje vysokou vodivost způsobenou ztrátou těkavých (Bi a $Bi_{0.5}Na_{0.5}$) látek při slinovací teplotě. Vysoká hodnota koercivního pole tohoto systému způsobuje neúplné pólování, které brání použití BNT jako piezokeramiky. Z těchto důvodů bylo zkoumáno velké množství tuhých roztoků tohoto systému jako například BNT-BT nebo BNT-BKT [30].

$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - BaTiO_3$ (**BNT-BT**)

Studium tuhého roztoku systému $(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-xBaTiO_3$ neboli (BNBT100x) prokázalo, že při pokojové teplotě obsahuje pólovaná keramika o kompozici $x = 0.06$ MPB. MPB se nachází mezi trigonální a tetragonální feroelektrickou fází systému. v oblasti kolem MPB se také vyskytuje fázový přechod feroelektrické a antiferoelektrické fáze. U systému BNBT6, který byl slinován při teplotě 1200 °C po dobu 2 hodin na vzduchu byl naměřen piezoelektrický nábojový koeficient d_{33} 125 pC/N [29, 30].

$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ (**BNT-BKT**)

Systém BKT byl poprvé vyroben v roce 1957. Tuhý roztok $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - xBi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ byl syntetizován až o 39 let později, tj. v roce 1996. v blízkosti MPB ($0.16 < x < 0.2$) se hodnota d_{33} pohybuje v rozmezí 140-192 pC/N. Výhodou systému je $T_C > 280^\circ\text{C}$ avšak systém má i své nevýhody jako je například vysoká korozivita v důsledku přítomnosti alkálií, úzký teplotní rozsah slinování nebo například nízké hodnoty piezoelektrických koeficientů. Vlastnosti tohoto systému jsou zlepšovány přidáním jiných systémů jako například BT nebo BZT [1].

$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (**KNN**)

Jako piezoelektrický materiál byl KNN objeven na počátcích 50. let minulého století. KNN je tuhým roztokem dvou materiálů vykazujících strukturu perovskitu: $KNbO_3$ a $NaNbO_3$. Oba tyto materiály při pokojové teplotě vykazují ortorombickou symetrii. Curieova teplota spojená s přechodem tetragonální fáze do fáze kubické je pro $KNbO_3$ rovna 435 °C a pro $NaNbO_3$ je rovna 355 °C [29, 31].

Díky dobrým piezoelektrickým a feroelektrickým vlastnostem a také vysoké T_C je potasium-sodium niobát s obecným vzorcem $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ a kompozicí pro hodnoty x blízké 0.5 považován za nejlepší alternativu PZT [29, 31].

Čistá keramika KNN může zaujímat celkem 4 různé fáze. Při pokojové teplotě je to fáze ortorombická. Při teplotách nižších než 123 °C zaujímá fázi trigonální. Tetragonální fázi zaujímá v případě, že se teplota pohybuje v rozmezí 200 °C až 410 °C. Pokud je teplota větší než T_C (410 °C) zaujímá KNN fázi kubickou. Hodnoty teplot, při kterých dohází k fázovým změnám lze změnit dopováním, například ionty Li^+ , Ta^{5+} či Sb^{5+} . Dopováním vznikají složitější systémy, jako například $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xLiNbO_3$ nebo $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$, které mají lepší piezoelektrické vlastnosti (především vyšší d_{33}) [29, 31].

Nevýhodou čisté KNN keramiky je například špatné zahušťování a změny ve stochiometritě způsobené těkáním alkalických iontů během slinování. V přípravě fázově čistého KNN uspěly cesty měkké chemie. Jednou z těchto cest je například metoda spray-drying, kterou lze získat nanoprášky, jejichž slinováním vzniká keramika

vysoké hustoty a lepších piezoelektrických vlastností. Za účelem zabránit ztrátám draslíku nebo sodíku sublimací, byly keramiky připraveny metodami rychlé chemie, jako například jiskrovým plazmovým slinováním nebo mikrovlnnou hydrotermální metodou [30].

1.3.2.4 Využití bezolovnaté piezokeramiky

V posledních dvou desetiletích byl výzkum piezokeramiky soustředěn především na tu bezolovnatou. Jako potenciální náhrada olovnatých systémů se jevil například KNN, BNT nebo BCZT [32].

Díky své vysoké T_C a přijatelným piezoelektrickým vlastnostem se KNN jeví jako dobrá náhrada PZT ve všech ohledech. Keramiky na bázi BNT jsou slibné pro vysokovýkonné aplikace. Pokud jsou tyto keramiky vyrobeny mokrou cestou, vykazují vysokou teplotní stabilitu a vysoké napětí a jsou tak vhodné do vícevrstvých zařízení. Co se týče BCZT, ten vykazuje stejné, ne-li vyšší piezoelektrické vlastnosti, avšak pouze okolo pokojové teploty [32].

Je vhodné si povšimnout, že bezolovnaté piezokeramiky mají nižší teoretickou hustotu než PZT (PZT: 7.5 g/cm^3 KNN: 4.51 g/cm^3 , BT: $5.7\text{-}6 \text{ g/cm}^3$). Této vlastnosti se využívá například u přepravních dronů [32].

Co se týče převodu bezolovnatých piezokeramik do aplikací, mnoho aplikací požaduje specifické vlastnosti podpořené udržitelnou výrobní metodou. Prozatím však stále chybí motivace, aby výrobci bezolovnatou piezokeramiku používali, jelikož olovnaté materiály v elektrických a elektronických součástkách mají status výjimky [32].

Hlavní nevýhodou bezolovnaté piezokeramiky je to, že se zatím nepodařilo objevit způsob výroby, při kterém by všechny šarže výrobků měly stejné vlastnosti. Hlavně z tohoto důvodu je využití bezolovnaté keramiky v praxi poměrně malé.

Jednou z firem, které se úspěšně podařilo vyrobit bezolovnatou piezokeramiku, byla v roce 2014 firma PI Ceramic GmbH. Bezolovnatá piezokeramika nese název PIC700 a během jednoho výrobního cyklu se jí podařilo vyrobit přibližně 50 kg. Její využití je soustředěno převážně na průmysl zabývající se ultrazvukovými převodníky pracujícími na frekvencích v řádu MHz. PIC700 se vyznačuje vysokým coupling faktorem [33].

Ještě před touto firmou představila Honda Electronics Co., Ltd. bezolovnatou piezokeramiku na bázi BNT. Tato piezokeramika je využívána jako převodník pro ultrazvukové čističky [33].

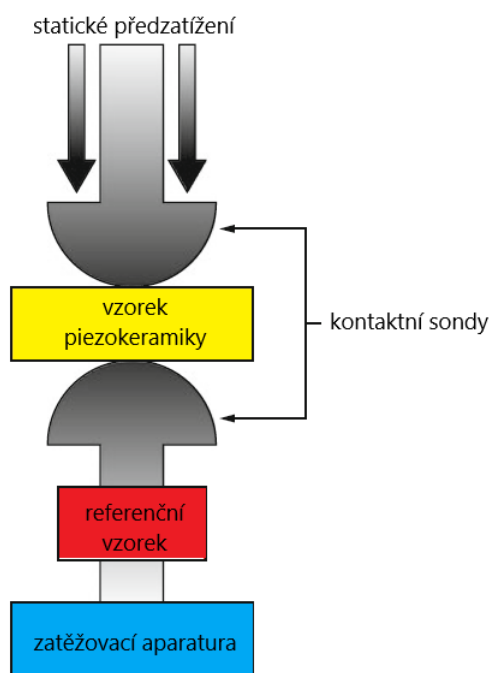
Bezolovnatou piezokeramiku na bázi KNN, která se používá v modulech automatického zaostření vyměnitelného objektivu fotoaparátu, se podařilo vyrobit firmě HanaUtech Co., Ltd. [33].

1.4 Návrh experimentálního pracoviště

K důležitým parametrům, které se určují u každého piezokeramického vzorku patří kromě velikosti koercivního pole, remanentní polarizace, permitivity, piezoelektrického napětového koeficientu či součinitele vazby také velikost piezoelektrické nábojové konstanty d_{33} (směr aplikované síly i vytvořeného náboje je ve směru polarizace). Nábojová konstanta je definována jako podíl plošné hustoty náboje ku velikosti mechanického napětí, které bylo na vzorek aplikováno [18].

Jednou z přímých metod, jak lze tento koeficient změřit je tzv. Berlincourt metoda, která využívá přímého piezoelektrického jevu (působením mechanického napětí na krystal vzniká na jeho povrchu elektrický náboj). Aby bylo možné vzorek proměřit Berlincourt metodou, je nutné vzorek nejprve polarizovat, přičemž každý vzorek má jiné podmínky pro optimální polarizaci. Pokud pro jeden vzorek nalezneme ideální způsob jak jej napólovat, neznamená to, že tento způsob je ideální i pro jiné vzorky. Ideální podmínky pro napólování vzorku závisí na jeho složení a kalcinační a slinovací teplotě [34].

Na principu Berlincourt metody pracují komerčně využívaná zařízení, tzv. d_{33} metry, od firem Sinocera nebo Piezotest. Tato zařízení se skládají ze dvou částí: silové hlavy (Obr. 1.15) a řídicí elektroniky.



Obr. 1.15: Schéma silové hlavy (převzato a upraveno z [34])

Silová hlava je tvořena zatěžovací aparaturou, referenčním vzorkem (většinou PZT) a prostředky pro umístění vzorků různých velikostí. Keramický vzorek je v silové hlavě upnut prostřednictvím svěráku nastavitelného pomocí šroubového závitu, který tlačí vzorek proti zatěžovací aparatuře. Takto uchycený vzorek je vystaven působení periodické síly o frekvenci nižší, než je rezonanční frekvence vzorku. Zpracování elektrických signálů generovaných vzorkem a jejich porovnávání s vestavěnou referencí umožňuje přímé čtení d_{33} [34, 35].

Model YE2730 od firmy Sinocera (Obr. 1.16) pracuje pouze s periodickou silou o frekvenci 110 Hz a amplitudě 0,25N. Firma Piezotest nabízí tři druhy d_{33} metrů, přičemž nejlepší model PM300 (Obr. 1.17) má nastavitelnou jak frekvenci, tak amplitudu periodické síly. Frekvenci lze nastavit v rozsahu 30 – 300 Hz a amplitudu síly lze zvolit v rozmezí 0,05 až 0,5 N. Kromě koeficientu d_{33} lze na modelu PM300 změřit konstantu d_{31} , d_{15} , kapacitanci a ztrátový činitel ($\tan \delta$) [36, 37].



Obr. 1.16: Model YE2730 od firmy Sinocera (převzato a upraveno z [37])

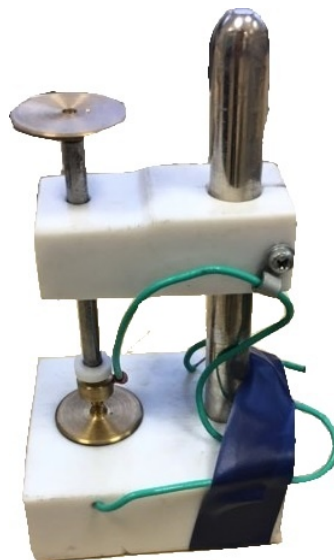


Obr. 1.17: Model PM300 od firmy Piezotest (převzato a upraveno z [36])

Jelikož d_{33} metry lze i sestavit, bylo na pracovišti VUT navrženo a sestaveno experimentální pracoviště pro měření koeficientu d_{33} . Toto pracoviště je tvořeno přístrojem KEITHLEY 6517B (Obr. 1.18), držákem vzorku (Obr. 1.19) a různě těžkými závažími. Napólovaný vzorek je vložen mezi hroty držáku. Pomocí pákového mechanismu je na horní část držáku vzorku pokládáno závaží o definované hmotnosti a přístrojem je změřena skoková změna náboje. Pokud tuto změnu vydělíme velikostí síly, která na vzorek působila, získáme velikost d_{33} . Před samotným měřením vlastních piezokeramických vzorků byl přístroj zkalibrován pomocí zakoupeného referenčního vzorku.



Obr. 1.18: Keithley 6517B (převzato a upraveno z [38])



Obr. 1.19: Držák na piezokeramický vzorek

2 Experimentální část studentské práce

Tato část práce je věnována elektrické charakterizaci vzorků bezolovnaté piezokeramiky, konkrétně charakterizaci BCZT, BCZT + 0.07 Ce, BCST a KNN. Pro porovnání byla provedena elektrická charakterizace komerčního vzorku PZT.

Tab. 2.1: Rozměry a slinovací podmínky charakterizovaných vzorků

vzorek	d [mm]	t [mm]	slinovací teplota [°C]	doba slinování [h]
PZT 27	12.73	2.52	—	—
BCZT	11	1.23	1520	0.5
BCZT + 0.07% Ce	10.69	0.97	1350	4
BCST	10.91	1.00	1480	4
KNN	12.13	0.87	—	—

2.1 Měření nábojového koeficientu d_{33} na experimentálním pracovišti

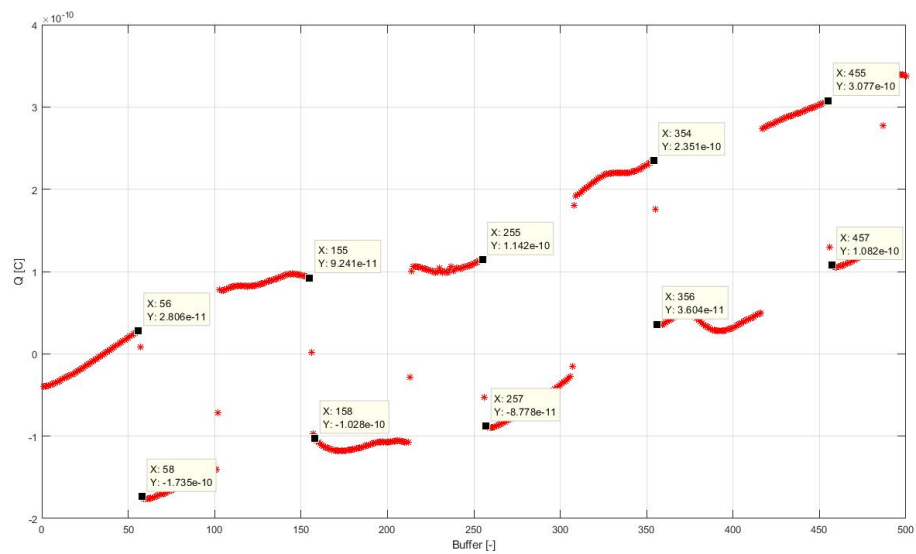
2.1.1 Postup měření na experimentálním pracovišti

Vzorek keramiky je vložen do držáku, který je následně pomocí svorek připojen k přístroji Keithley. Poté se celý držák i s připojenými elektrodami musí vložit do stínící krabice, aby došlo k odstínění vlivů okolí. Během měření se závaží ze vzorku několikrát sejme a opětovně na něj položí. Naměřené hodnoty náboje se automaticky ukládají do paměti přístroje Keithley. Naměřená data se pomocí funkce naprogramované v matlabu načtou a vykreslí. Pomocí kurzoru se vyberou poslední hodnoty před zdvižením a první hodnoty po zdvižení závaží (Obr. 2.1). Tyto hodnoty se uloží a z nich se pomocí další naprogramované funkce vypočítá nábojový koeficient d_{33} .

Tento postup byl proveden pro každý vzorek 5krát.

2.1.2 Výsledky měření nábojového koeficientu d_{33}

Pro každý vzorek jsou výsledné hodnoty zaznamenány v tabulkách (Tab. 2.2, 2.3, 2.4, 2.6). Z naměřených hodnot byl vypočítán průměr a směrodatná odchylka d_{33} pro každý vzorek.



Obr. 2.1: Načtené a vykreslené hodnoty pro komerční vzorek PZT

Tab. 2.2: Naměřené hodnoty d_{33} pro vzorek PZT 27

číslo měření	d_{33} [pC/N]
1	408
2	406.67
3	414
4	417
5	410.52

$$d_{33} = 411.238 \pm 3.813 \text{ pC/N}$$

Tab. 2.3: Naměřené hodnoty d_{33} pro vzorek BCZT

číslo měření	d_{33} [pC/N]
1	370
2	373.74
3	362.77
4	352.8
5	363.18

$$d_{33} = 364.498 \pm 7.173 \text{ pC/N}$$

Tab. 2.4: Naměřené hodnoty d_{33} pro vzorek BCZT + 0.07% Ce

číslo měření	d_{33} [pC/N]
1	374
2	337
3	334
4	335
5	338

$$d_{33} = 338.200 \pm 4.622 \text{ pC/N}$$

Tab. 2.5: Naměřené hodnoty d_{33} pro vzorek BCST

číslo měření	d_{33} [pC/N]
1	302.14
2	281.88
3	282.98
4	279.76
5	276.74

$$d_{33} = 284.700 \pm 10.035 \text{ pC/N}$$

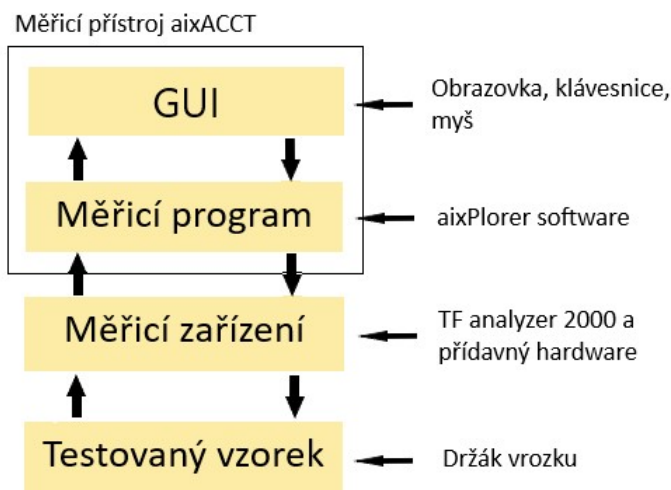
Tab. 2.6: Naměřené hodnoty d_{33} pro vzorek KNN

číslo měření	d_{33} [pC/N]
1	67.33
2	65.86
3	73.83
4	61.86
5	61.61

$$d_{33} = 66.100 \pm 4.461 \text{ pC/N}$$

2.2 Elektrická charakterizace vzorků na přístroji aixACCT na pracovišti Ceitec

Charakterizaci piezoelektrických keramik lze provést na přístroji aixACCT, který se nachází na vědeckém pracovišti Ceitec. Schéma tohoto přístroje lze vidět na Obr.2.2.



Obr. 2.2: Schéma měřicího přístroje aixACCT

AixPlover software slouží ke generování budícího signálu, k získávání, interpretaci, ukládání a kontrole naměřených dat. Software poskytuje přístup k různým měřením, která jsou v systému dostupná [39].

Pro elektrickou charakterizaci piezoelektrických materiálů existuje několik typů měřících postupů. Tyto postupy zahrnují dynamickou a kvazistatickou hysterezi, kapacitní, pulzní a svodové měření proudu. Některé typy měření využívají ještě další vstupní kanály pro simultánní záznam signálů posunu, teploty a nebo síly [39].

Hlavní okno programu je rozděleno do dvou částí. Levá část okna slouží k nastavení parametrů měření, zatímco část pravá pro grafické a numerické zobrazení naměřených výsledků [39].

2.2.1 Typy měření

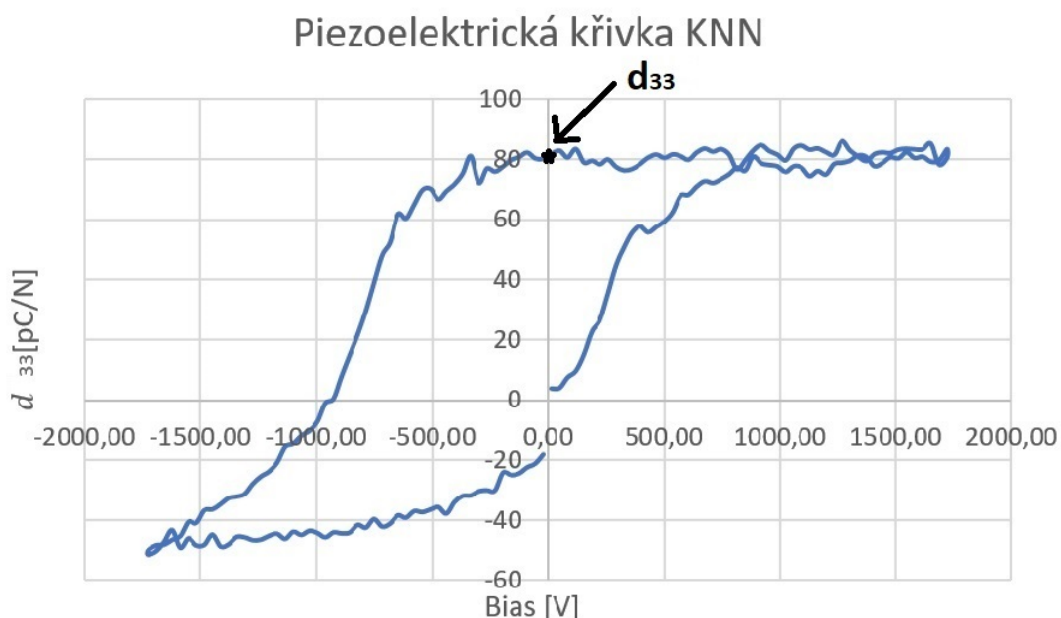
Měřicí software přístroje nabízí základní a rozšířené typy měření. Základní typy měření měří základní vlastnosti materiálu, jako je například hysterzní křivka. Rozšířené typy měření kombinují základní měření se specifickou úpravou. Do rozšířených typů měření patří například tepelné měření. Při tomto měření se teplota dá měnit od -30°C do 600°C . Při každém zvýšení teploty o tento krok se provede měření hysterzní křivky [39].

2.2.2 Měření nábojového koeficientu na přístroji aixACCT

Přístroj aixACCT využívá k měření nábojového koeficientu tzv. nepřímou metodu měření, která je rychlejší a snazší, jelikož vzorky nemusí být napólovány. Nepřímá metoda využívá nepřímého piezoelektrického jevu, kdy přiložením elektrického napětí na vzorek dochází k jeho deformaci. Změny geometrických rozměrů vzorku jsou měřeny pomocí laserového interferometru.

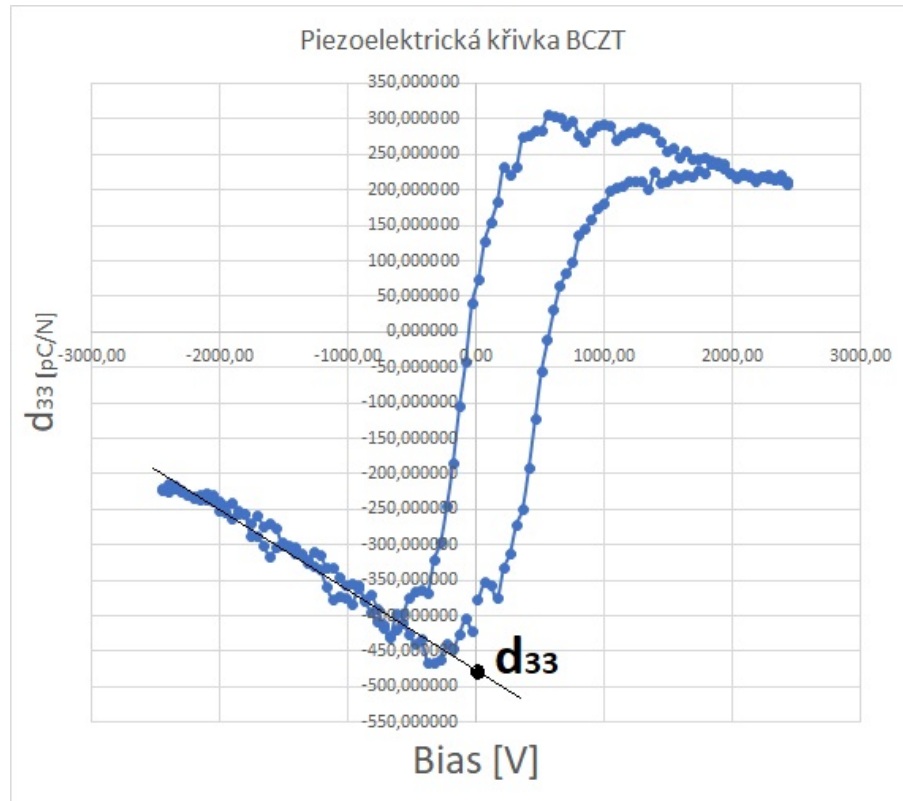
Přístroj umožňuje dva způsoby měření d_{33} . První způsob využívá k určení d_{33} tzv. butterfly loop. Tato křivka je získána tak, že se na vzorek postupně vkládá stejnosměrné napětí různé velikosti a je měřena změna jeho geometrie. d_{33} je určeno jako směrnice přímky v nejlineárnější části grafu. Toto určení je ovšem velmi specifické a je relevantní převážně pro praxi. Ve vědeckých článcích se spíše setkááme s hodnotou $d_{33}^* = S_{max}/E_{max}$ (maximální deformace ku maximálnímu napětí aplikovanému na vzorek).

Druhý způsob měření spočívá v tom, že je na vzorek vkládáno stejnosměrné předpětí (tzv. bias) a také malé sinusové napětí o frekvenci 1kHz a nižší. Interferometr při každé změně stejnosměrného předpětí zaznamená změnu geometrie a hodnotu d_{33} . Z naměřených hodnot je poté vytvořena křivka piezoelektrického nábojového koeficientu. Nejlepším způsobem, jak z piezoelektrické křivky určit hodnotu d_{33} , která by odpovídala hodnotě d_{33} měřené Berlincourt metodou je odečíst ji v místě, ve kterém piezoelektrická křivka protíná nulovou hodnotu intenzity elektrického pole. Začít ji pak jako d_{33} ($E=0$) Obr. 2.3 [40].

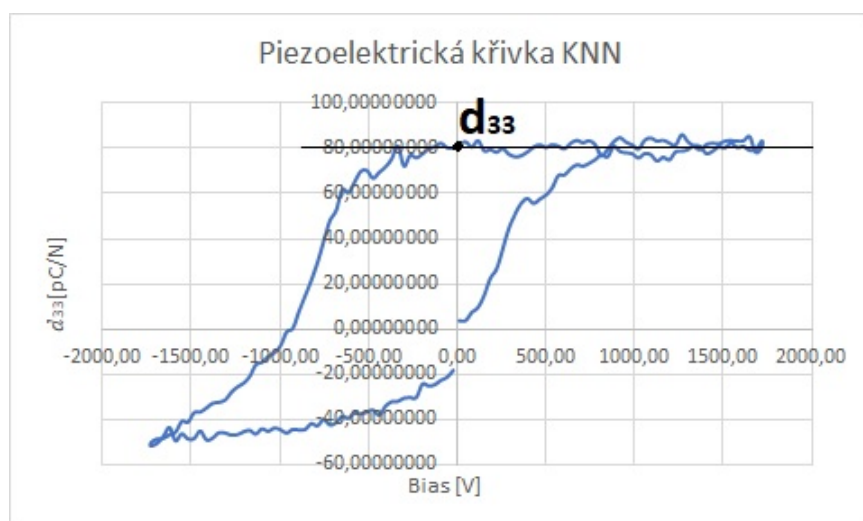


Obr. 2.3: Určení d_{33} v místě, kde piezoelektrická křivka protíná nulovou hodnotu intenzity elektrického pole

Dalším způsobem určení d_{33} je proložení oblasti saturace přímkou a hodnotu d_{33} odečíst v bodě, ve kterém přímka protíná nulovou hodnotu intenzity elektrického pole Obr. 2.4, 2.5 (tento způsob určení nábojového koeficientu sedí u olovnatých piezokeramik a bezolovnaté piezokeramiky na bázi KNN).



Obr. 2.4: Určení d_{33} vzorku BCZT proložím oblasti saturace přímkou



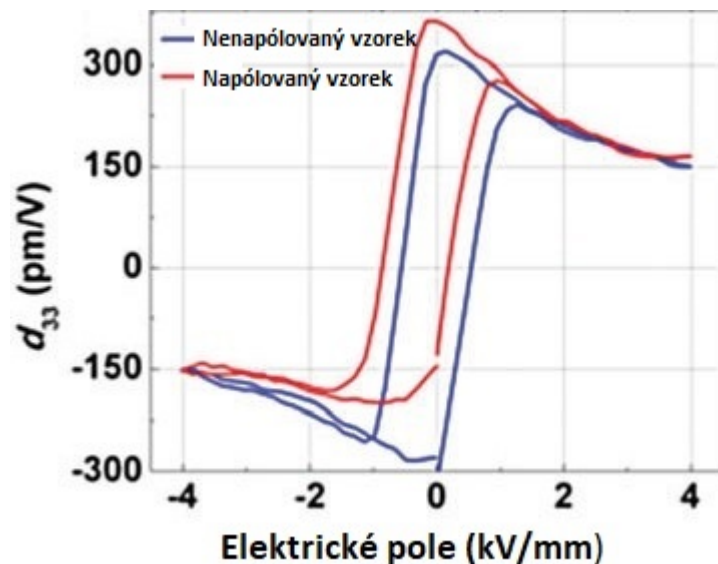
Obr. 2.5: Určení d_{33} vzorku KNN proložím oblasti saturace přímkou

Z Obr. 2.4 lze určit, že hodnota d_{33} určená proložení oblasti saturace přímkou by byla přibližně 480 pC/N, ovšem dle tab. 2.7, kdy byla hodnota d_{33} určená v místě, kde piezoelektrická křivka protíná nulovou hodnotu intenzity elektrického pole je tato hodnota rovna 380 pC/N (Tato hodnota lépe odpovídá hodnotě naměřené na experimentálním pracovišti.).

Z Obr. 2.5 lze vyčíst, že hodnota d_{33} pro KNN je přibližně 80 pC/N, což odpovídá jak hodnotě určené v místě, kde piezoelektrická křivka protíná nulovou hodnotu intenzity elektrického pole, tak hodnotě naměřené na experimentálním pracovišti.

Lze proto říci, že určení d_{33} pomocí proložení oblasti saturace přímkou lze vážně použít pouze v případě, že se jedná o piezokeramiku olovnatou, nebo piezokeramiku na bázi KNN.

Pokud je piezoelektrický vzorek napólován, je křivka posunuta ve směru polarizace a v tomto směru je možné získat větší hodnotu nábojového koeficientu d_{33} Obr.2.6 (lze také vidět na Obr. 2.4).



Obr. 2.6: Rozdíl mezi piezoelektrickou křivkou nenapólovaného a napólovaného vzorku (převzato a upraveno z [40])

Tab. 2.7: piezoelektrický nábojový koeficient d_{33} určený z piezoelektrické křivky naměřené na přístroji aixACCT

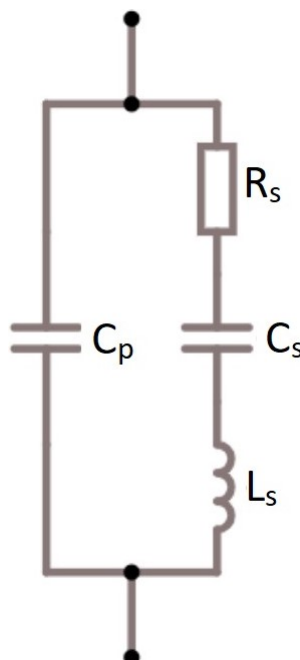
	d_{33} [pC/N]
PZT 27	418
BCZT	380
BCZT +0.07% Ce	347
BCST	275
KNN	81

2.3 Frekvenční metoda měření

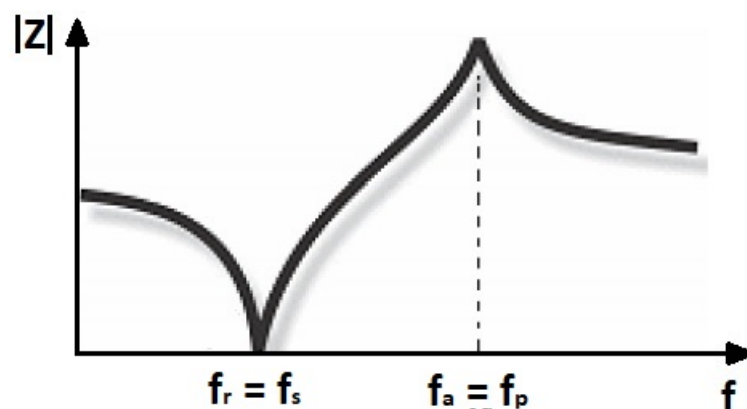
Všechny charakterizované vzorky byly dále proměřeny pomocí frekvenční metody na přístroji Agilent 4294A. Konkrétně byla změřena:

- sériová (rezonanční) f_s frekvence (při této frekvenci je impedance nejnižší[41])
- paralelní (antirezonanční) f_p frekvence (při této frekvenci je impedance prvku největší[41])
- impedance při rezonanční frekvenci Z_m
- sériová kapacita C_s
- ztrátový činitel D ($\tan \delta$).

Sériová kapacita a ztrátový činitel byly měřeny při frekvenci 1kHz.



Obr. 2.7: Náhradní elektrické schéma piezoelektrického měniče v blízkosti rezonanční frekvence



Obr. 2.8: Grafický průběh impedance v závislosti na frekvenci (převzato a upraveno z [41])

Dle vztahu 2.1 byl z naměřených hodnot dopočítán činitel mechanické jakosti Q_m . Tento parametr se používá v náhradním sériovém zapojení elektrickém obvodu pro vyhodnocení vlastností piezokeramiky [21].

$$Q_m = \frac{1}{2\pi \cdot f_s \cdot Z_m \cdot C_s \cdot \left(\frac{f_p^2 - f_s^2}{f_p^2}\right)} [-] \quad (2.1)$$

Elektromechanický planární koeficient (coupling faktor) k_p byl pro vzorky tvaru disku dopočítán podle vztahu 2.2 [24]. Coupling faktor popisuje s jakou efektivitou je mechanická energie přeměněna na elektrickou a naopak [17].

$$k_p = \left[2.51 \cdot \frac{f_p - f_s}{f_s} - \left(\frac{f_p - f_s}{f_s} \right)^2 \right]^{1/2} [-] \quad (2.2)$$

Tab. 2.8: Naměřené a vypočtené parametry pomocí frekvenční metody

	C_s [pF]	$\tan \delta$ [-]	f_s [kHz]	Z_m [Ω]	f_p [kHz]	k_p [-]	Q_m [-]
PZT 27	722.00	0.015	153.278	58.800	184.753	0.688	78.468
BCZT	2128.76	0.008	245.197	10.408	260.441	0.390	257.820
BCZT + 0.07Ce	2177.61	0.013	261.764	21.200	280.018	0.413	104.421
BCST	3750.00	0.022	261.367	26.600	267.939	0.250	125.982
KNN	611.00	0.070	280.160	318.000	283.732	0.178	116843.253

Závěr

Piezoelektrické keramiky jsou materiály se strukturou perovskitu, které po napólování vykazují piezoelektrické vlastnosti. Do nedávné doby byly používány převážně piezokeramiky na bázi PZT vykazující vhodné piezoelektrické vlastnosti pro řadu aplikací. Vzhledem k toxicitě olova a jeho oxidů je nutné tyto piezokeramiky co nejvíce eliminovat. Nynější výzkum je proto zaměřen na vývoj bezolovnatých piezokeramik, které by měly stejné, ne-li lepší piezoelektrické vlastnosti. Bohužel, prozatím nebyl objeven způsob výroby, který by zajistil stejné piezoelektrické parametry napříč různými šaržemi. Proto výrobci, kteří mají ze zákona vyjímku raději využívají piezokeramiku olovnatou.

V experimentální části této práce, byly proměřeny 4 různé bezolovnaté piezokeramiky a jedna piezokeramika olovnatá. AixACCT tvrdí, že hodnoty piezoelektrického nábojového koeficientu naměřené pomocí jejich přístroje odpovídají hodnotám naměřeným pomocí metody Berlincourt. Toto lze říci u olovnatých piezokeramik. U bezolovnatých piezokeramik již víme, že hodnota d_{33} blížící se hodnotě naměřené pomocí metody Berlincourt je v místě, kde piezoelektrická křivka protíná nulovou hodnotu intenzity vnějšího elektrického pole. Toto platí převážně pro keramiku na bázi KNN. Pro keramiky na bázi BT toto tvrzení není zatím nikde potvrzeno.

Co se týče frekvenčního měření. Nelze říci, který vzorek dosahuje nejlepších hodnot. Parametry vzorků závisí na aplikaci, pro kterou piezokeramiku chceme využít. Q_m okolo 100 je vhodné pro senzory a v tomto případě se jedná o měkkou piezokeramiku. Tvrdá piezokeramika s hodnotami Q_m okolo 1000 je vhodná pro aktuátory a ultrazvukové měniče. Co se týče rezonanční frekvence, ta nám udává, v okolí které frekvence je piezoelektrický materiál nejcitlivější. Resonanční frekvence se dá ovlivnit tvarem výrobku a opět závisí na konkrétní aplikaci. Hodnotu coupling faktoru požadujeme u všech piezokeramik co nejvyšší.

Tato práce si kladla za cíl seznámení s piezokeramickými materiály a s jejich základní charakterizací. Mým cílem v následující diplomové práci by bylo seznámení se s historií a morfologií bezolovnatých piezoelektrických keramik a také jejich optimalizace a podrobnější charakterizace.

Literatura

- [1] PANDA, Prasanta Kumar a Benudhar SAHOO. PZT to lead free piezo ceramics : A review. *Ferroelectrics*. 2015, (474), 128-143. DOI: 10.1080/00150193.2015.997146.
- [2] SHROUT, Thomas a Shujun ZHANG. Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT? *Journal of Electroceramics*. 2007, (19), 113-126. DOI: 10.1007/s10832-007-9047-0.
- [3] ZHU, Xinhua. Piezoelectric ceramic materials: Processing, properties, characterization, and applications. *Piezoelectric Materials: Structure, Properties and Applications*. 2010, , 1-36.
- [4] FRATTINI, A., A. DI LORETO a E. BENAVIDEZ. BCZT Ceramics Prepared from Activated Powders. *Procedia Materials Science* [online]. 2012, **1**, 359 - 365 [cit. 2019-11-27]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.048>. ISSN 2211-8128. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812812000491>
- [5] MUDRUŇKOVÁ, Ing. Anna. *Elektrotechnické materiály I*. [online]. Nové Město: VOŠ a SPŠ elektrotechnická Františka Křižíka, 2016 [cit. 2019-11-08]. ISBN 978-80-88058-90-8. Dostupné z: <https://publi.cz/books/353/Cover.html>
- [6] KRATOCHVÍL, Bohumil. *Základy fyziky a chemie pevných látek*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1990. ISBN 80-7080-055-0.
- [7] *Relativní permitivita* [online]. c2002 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/tabulky/relativni-permitivita.htm>
- [8] HOFMANN, J. a M. URBANOVÁ. *Fyzika I* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005 [cit. 2019-11-19]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_ekniha-001/pages-img/obsah.html
- [9] ZHI-MIN, Dang, ed. *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage*. Elsevier, 2018. ISBN 978-0-12-813215-9.
- [10] BŘEZINA, Bohuslav. *Feroelektrika*. Praha: Academia, 1973. ISBN 21- 018-73.
- [11] APC INTERNATIONAL. *Piezoelectricity* [online]. [cit. 2019-11-08]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory/piezoelectricity.html>

- [12] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. *Piezoelektrický jev: Vysvětlení jevu* [online]. c2006-2019 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/419-vysvetleni-jevu>
- [13] *Turmalín* [online]. Zvole [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: <https://www.minerally-prodej.cz/clanek/turmalin.html>
- [14] *What Are Piezoelectric Materials?* [online]. Santa Monica: Leaf Group Ltd. / Leaf Group Media, c2019 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: <https://sciencing.com/about-us>
- [15] CACOPARDO, Ludovica. *Piezoelectric Materials* [online]. Pisa: Centro di Ricerca Enrico Piaggio, University of Pisa, 2018 [cit. 2019-11-19]. Dostupné z: http://www.centropiaggio.unipi.it/sites/default/files/course/material/l5._piezolettrici.pdf
- [16] *Advanced Ceramics in Piezo Applications* [online]. Lauf: CeramTec [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: https://www.ceramtec.com/files/mf_broschure-piezoapplications_en_de.pdf
- [17] *Piezoelectric Constants* [online]. APC International, c2016 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory/piezoelectric-constants.html>
- [18] *Piezoelectric Fundamentals* [online]. Canada: Sensor Technology LDT, c2019 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: <https://sensortechcanada.com/technical-notes/piezoelectric-fundamentals/>
- [19] WANDEERS. *Piezoelectric Ceramics Properties Applications* [online]. c2015-2018 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: http://www.ultrasonic-resonators.org/misc/references/articles/Waanders___'Piezoelectric_Ceramics___Properties_and_Applications'.pdf
- [20] JIRÁK, CSC., Doc. Ing. Josef, Prof. Ing. Rudolf ATRATA, DRSC., Doc. Ing. Karel LIEDERMANN, CSC., Ing. Zdenka ROZSÍVALOVÁ a Doc. Ing. Marie SEDLAŘÍKOVÁ, CSC. *Materiály a technická dokumentace: Část Materiály v elektrotechnice*. Brno: FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [21] *Piezo terminology* [online]. PIEZO SYSTEMS [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: <http://piezo.com/tech1terms.html>

- [22] MBARKI, Raouf, Pradeep SHARMA, Kaushik DAYAL a N. BACCAM. Piezoelectricity above the Curie temperature? Combining flexoelectricity and functional grading to enable high-temperature electromechanical coupling. *Applied Physics Letters*. 2014, **2014**(104), 122904. DOI: 10.1063/1.4869478.
- [23] CAUDA, Valentina, Giancarlo CANAVESE a Stefano STASSI. Nanostructured piezoelectric polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, (132). DOI: 10.1002/app.41667.
- [24] MOULSON, A. J. a J. M. HERBERT. *Electroceramics: materials, properties, applications*. 2nd ed. New York: Wiley, c2003. ISBN 0471497479.
- [25] *Soft Vs. Hard Ceramics* [online]. APC International, c2016 [cit. 2019-11-22]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/piezo-theory/ceramics.html>
- [26] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU* [online]. Brusel: EUR-Lex, 2011 [cit. 2019-11-27]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX%3A32011L0065>
- [27] BUATIP, N., N. PROMSAWAT, Nuttapon PISITPIPATHSIN, et al. Investigation on electrical properties of BCZT ferroelectric ceramics prepared at various sintering conditions. *Integrated Ferroelectrics*. 2018, (187), 45-52. DOI: 10.1080/10584587.2018.1445395.
- [28] ACOSTA, M., N. NOVAK, V. ROJAS, S. PATEL, R. VAISH, J. KORUZA, G. A. ROSSETTI a J. RÖDEL. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. *Applied Physics Reviews* [online]. 2017, **4**(4), 041305 [cit. 2019-11-27]. DOI: 10.1063/1.4990046. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4990046>
- [29] VILLAFUERTE-CASTREJÓN, M.E., E. MORÁN, A. REYES-MONTERO, R. VIVAR-OCAMPO, J.-A. PEÑA-JIMÉNEZ, S.-O. REA-L-PEZ a L. PARDO. Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge. *Materials* [online]. 2016, **9** [cit. 2019-11-27]. DOI: 10.3390/ma9010021. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1944/9/1/21/htm>
- [30] STOJANOVIC, Biljana D. *Magnetic, ferroelectric, and multiferroic metal oxides*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, [2018]. Metal oxides series. ISBN 978-0-12-811180-2.
- [31] WANG, Ke a Jing-Feng LI. (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement. *Journal of Advanced Ceramics*. 2012, , 24-37. DOI: 10.1007/s40145-012-0003-3. ISSN 2226-4108.

- [32] KORUZA, Jurij, Andrew J. BELL, Till FRÖMLING, Kyle G. WEBBER a Jürgen RÖDEL. Requirements for the transfer of lead-free piezoceramics into application. *Journal of Materiomics*. 2018, 4(1), 13-26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.02.001>.
- [33] CHANG-HYO, Hong, Kim HWANG-PILL, Choi BYUNG-YUL, Han HYOUNG-SU, Son JAE SUNG, Ahn WON CHANG a Jo WOOK. Lead-free piezoceramics — Where to move on? *Journal of Materiomics* [online]. 2014, 2(1), 1-24 [cit. 2020-06-03]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.12.002>. ISSN 2352-8478. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.12.002>",
- [34] CAIN, Markys G., ed. *Characterisation of Ferroelectric Bulk Materials and Thin Films*. Springer, 2014. Springer Series in Measurement Science and Technology. ISBN 978-1-4020-9310-4.
- [35] *D33 PiezoMeter Systems* [online]. Piezotest Pte., c2002-2018 [cit. 2019-11-22]. Dostupné z: <http://www.piezotest.com/d33piezometer.php>
- [36] *PiezoMeter System PM300 Technical Specifications* [online]. Piezotest Pte., 2018 [cit. 2019-11-22]. Dostupné z: <http://www.piezotest.com/download/PM300-Specification.pdf>
- [37] *D33 Meter (Quasi-static) YE2730A* [online]. Sinocera Piezotronics [cit. 2019-11-27]. Dostupné z: <http://www.china-yec.net/hot-products/d33-meter-quasi-static-ye2730a.html>
- [38] *Keithley 6517B/E Bench multimeter* [online]. In: . [cit. 2019-12-21]. Dostupné z: <https://www.conrad.com/p/keithley-6517be-bench-multimeter-1164925>
- [39] *Manual aixPlover Software*. Version 3.0.26.0 M1 for TF Analyzer 2000E with FE-Module. aixACCT SYSTEMS.
- [40] LI, Qi, Mao-Hua ZHANG, Zhi-Xiang ZHU, Ke WANG, Jing-Song ZHOU, Fang-Zhou YAO a Jing-Feng LI. Poling engineering of (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics with orthorhombic—tetragonal coexisting phases. *Journal of Materials Chemistry C*. The Royal Society of Chemistry, 2017, 5(3), 549-556. DOI: 10.1039/c6tc04723h.
- [41] *Determining Resonance Frequency* [online]. APC INTERNATIONAL [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezot-theory/determining-resonance-frequency.html>