

Posudek doktorské disertační práce Ing. Martina Kachlíka

## Příprava elektrokeramických materiálů pro pokročilé aplikace

Práce shrnuje výsledky disertanta za posledních cca 5 let a je předmětem již 5 publikací v renomovaných mezinárodních časopisech. Zabývá se přípravou, její optimalizací a základní charakterizací několika keramických materiálů, perspektivních z hlediska různých elektrotechnických aplikací:  $\text{EuTiO}_3$ ,  $\text{Eu}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  a  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  s perovskitovou strukturou a  $\text{MgTiO}_3$  s ilmenitovou strukturou. První zmíněný materiál je incipientní (počínající) feroelektrikum s výraznými magnetoelektrickými (multiferoickými) vlastnostmi při nízkých teplotách a s možností indukování feroelektrické fáze v napnutých tenkých vrstvách, třetí zmíněný materiál je významné piezoelektrikum s nejvyšším známým piezokoeficientem mezi bezolovnatými materiály a  $\text{MgTiO}_3$  je materiál pro mikrovlnné aplikace. Tyto aplikační perspektivy (ač v názvu disertace zmiňované) však nejsou příliš v práci zdůrazněny. Práce je sepsaná v angličtině, která však není bezchybná, obsahuje řadu gramatických chyb i čechismů, nicméně je dobře srozumitelná.

První 3 kapitoly, týkající se úvodu, obecných elektrických a magnetických vlastností a přehledu technologie přípravy keramik, jsou převzaty z "Pojednání ke státní doktorské zkoušce" sepsaného (a oponovaného) již v minulém roce. Tato obecná část je sepsána celkem jednoduše, přehledně a bez závažných chyb, i když řadu menších výhrad lze nalézt, viz dále.

Rozdíl mezi izolátory a dielektriky není v jejich menší, resp. větší schopnosti se polarizovat (str. 2, viz též str. 10), ale jedná se spíše o použití v různých jazycích: izolátory se používají v technické literatuře, zatímco dielektrika ve fyzice, ale obojí označuje prostě elektricky nevodivé materiály.

Inverzní efekt k piezoelektrickému jevu není elektrostrikce (str. 5), ale elektrostrikce je jev kvadratické závislosti deformace na elektrickém napětí, zatímco piezoelektrika je popsána lineární závislostí.

Pyroelektrický jev nebyl objeven v křemenu v r. 1824 (str. 6 bez uvedené reference), protože absence centra inverze v křemenu vyvolává pouze piezoelektrický jev, nikoliv pyroelektrický jev.

V rov. 10 není uveden význam symbolu  $S$  a v rov. 11 má být místo elektrického pole  $E$  spontánní polarizace  $P$ .

Definice pojmu feroelektrika (str. 7) vyžaduje nejenom existenci spontánní polarizace (to je vlastnost pyroelektrik), ale tato musí být reverzibilní v elektrickém poli (existence hysterezní smyčky).

Při popisu uspořádacího modelu (order-disorder, str. 8) v perovskitech typu titaničitanu barnatého týkajícího se B-iontů, postupné uspořádávání vede na 4 směry výchylek pro tetragonální fázi (nikoliv 2) a na 2 směry (nikoliv 3) pro ortorhombickou fázi.

Není hezké používat termín "soft-mode phonon" (str. 9) ale spíše "soft phonon mode".

Teplota saturace permitivity  $T_s$  u kvantových paraelektrik (str. 9) je na obr. 6 ukázána jako  $T_c$ .

Při diskusi magnetických vlastností (str. 10) není vysvětlen symbol  $T$  (Tesla) a magnetizace  $M$  není jednotka (unit), ale veličina (quantity).

Na str. 13 jsou zaměněna feromagnetika a antiferomagnetika za feroelektrika a antiferoelektrika.

(Magnetoelektrická) vazba (str. 15) se anglicky řekne "coupling" a nikoliv "binding".

Databáze publikací na obr. 12 není od roku 1990, ale 1963.

U výčtu bodových grup připouštějících feroelektrické a feromagnetické uspořádání (str. 16) je potřeba zdůraznit, že se jedná o magnetické (tzv. šubnikovské) bodové grupy, nikoliv normální krystalografické bodové grupy.

Na str. 18 by mělo být "carbonates" místo "carbonites" a "nitrates" místo "nitrides".

Na str. 25 stojí "the most reported theory in this field is two-step sintering". To je spíše metoda než teorie. A pro vakuové pece je uvedeno 10 Pa jako vysoké vakuum.

Na str. 29 je zkratka SEM vysvětlena jako "secondary electron microscope" místo "scanning electron microscopy" a u rov. 19 není vysvětlen symbol  $\rho_{\text{theor}}$  (teoretická hustota).

V další části disertace (str. 32-76) je po stručné úvodní charakterizaci jednotlivých materiálů z literatury prezentován popis jejich přípravy. V případě  $\text{EuTiO}_3$  šlo o výběr nejvhodnějších prekurzorů, přípravu práškového kompaktu (green body) pro konvenční slinování a pro SPS (spark plasma sintering) a optimalizaci režimu konvenčního slinování a SPS. Příprava optimálně husté jednofázové keramiky  $\text{EuTiO}_3$  představuje jeden z hlavních přínosů práce, neboť v literatuře nebyly takto kvalitní keramiky (jednofázové keramiky s hustotou přes 95% a uzavřenou porozitou) dosud popsány. Zde opět pár drobných nedostatků: na str. 38 a 46 jsou odkazy na rov. 19 a 22, má být 20 a 23. Na str. 43 v tab. 7 je zmíněna jako sekundární fáze sloučenina  $\text{Eu}_2\text{TiO}_3$ , která neexistuje (má být asi  $\text{Eu}_2(\text{TiO}_3)_3$ ). Na str. 46 je odkaz na rov. 26, která se objeví později až na konci odstavce. Toto je podivný nešvar v celé práci, že číslo rovnic a význam symbolů v nich se objevují v textu před vlastní rovnicí. Na str. 47 v rov. 31 a 32 zřejmě chybí symbol  $\Delta$  před  $G$  (molární Gibbsova energie reakce (30) v jednotkách kJ/mol, nikoliv kJ). A v poslední větě na str. 49 je napsáno "...reached the highest relative values published yet", tj. není řečeno čeho, zřejmě hustoty.

Na str. 50-60 je popsána syntéza jednofázového prášku  $\text{Eu}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , vzniklého při nezdařilém pokusu o přípravu prášku  $\text{EuTiO}_3$  hydrotermální metodou (wet synthesis). Zde je prohozen text k obr. 33 a 34. Magnetická susceptibilita tohoto prášku vykazuje podivný skelný růst s poklesem teploty, který vyžaduje další analýzu. Pro otázku termodynamické analýzy reakce (38) na str. 55 uvádím poznámku a otázky kolegy P. Vaňka, jelikož nejsem expert na tuto problematiku:

Jak byla vypočtena standardní Gibbsova energie reakce (38)? Ze standardních slučovacích Gibbsových energií jednotlivých sloučenin?  $G_0$  v rovnici (39) znamenají standardní slučovací Gibbsovy energie (standard Gibbs energy of formation)? Byla uvažována teplotní závislost standardní Gibbsovy energie  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ? V rovnici (40) by mělo být  $-\Delta G^0$ , ne  $-\Delta G$ . Vzhledem k uvažované dynamické atmosféře

(proudění) vodíku lze předpokládat, že parciální tlak vodních par je dán znečištěním vodíku vodou. Grafy na Fig. 32 jsou platné pro případ, že veškeré znečištění vodíku je voda. Ve skutečnosti však (podle katalogu firmy Linde a.s.) tvoří voda 1/2 objemu nečistot. Disertace udává čistoty komerčního vodíku 4N a 5N, katalog Linde a.s. uvádí i 6N. Bylo by tedy možné provádět redukcí  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  vodíkem i za nižších teplot, než plyne z grafů na obr. 32, otázkou je kinetika (rychlost) této reakce.

Na str. 61-67 je uveden popis přípravy husté jednofázové keramiky  $\text{MgTiO}_3$ . Příprava této keramiky používané pro mikrovlnné aplikace byla mnohokrát publikována, ale podle disertanta pouze s hustotou pod 95%. To není zcela pravda, v referencích chybí odkaz na práci V. Ferreira a spol., J. Mater. Sci. **28**, 5894 (1993), jejíž jsem spoluautor, kde dosažené hustoty byly 97% (příprava prášku Pechiniho metodou). Ve stávající disertaci vedlo konvenční slinování s optimalizovaným následným horkým izostatickým lisováním k hustotě 96,5%. Dvoustupňové slinování (TSS) dávalo menší hustoty.

V poslední části práce na str. 68-76 je popsána příprava piezoelektrické keramiky  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ , která poblíž pokojové teploty vykazuje morfotropní hranici (koexistenci tetragonální a rhomboedrické feroelektrické fáze), kde je piezoelektrický jev maximalizovaný. Tento pevný roztok byl připraven ze 4 standardních prekurzorů ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Po jejich smíchání a různě dlouhém mletí (2-8 hod.) ve 2 různých nádobách byla určena velikost částic a jejich distribuce metodou LD (zřejmě laserová difrakce), která však není v práci vysvětlena, ani význam všech sloupců v tab. 15. Nejvyšší hustoty 96%, zřejmě srovnatelné s literaturními údaji (to v práci není explicitě uvedeno), bylo dosaženo 6-hod. mletím v polyamidové mlecí nádobě, izostatickým tlakem 300 MPa a slinovací teplotou 1500°C po 1 hod.

Souhrnem lze říci, že přes zmíněné drobné formální nedostatky sepsané disertační práce se M. Kachlíkovi podařilo optimalizovat přípravu tří velmi rozdílných typů elektrokeramických materiálů, čímž jasně prokázal schopnost samostatné tvůrčí práce. Proto jednoznačně doporučuji předloženou disertační práci k obhajobě.

Praha, 24. září 2015



RNDr. Jan Petzelt, DrSc.

Fyzikální ústav AV ČR, Praha