



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**MECHANICKÉ VLASTNOSTI DOPOVANÝCH
PIEZOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI BATIO3**

MECHANICAL PROPERTIES OF DOPED PIEZOCERAMICS BASED ON BATIO3

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Dominik Zeman

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Bc. Dominik Zeman
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.
Akademický rok:	2020/21

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

Mechanické vlastnosti dopovaných piezokeramických materiálů na bázi BaTiO₃

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Základním keramickým materiálem, který je ve vysoké míře využíván v elektrotechnickém průmyslu, je BaTiO₃. Je to ferroelektrikum s perovskitovou strukturou. V posledních desetiletích bylo věnováno značné vědecké úsilí za účelem zvýšení jeho elektrických vlastností. Toho lze například docílit úpravou mikrostruktury nebo dopováním vhodnými prvky. U těchto materiálů je ovšem většinou zanedbána charakterizace jejich mechanických, popř. fraktografických, vlastností.

Cíle diplomové práce:

Student nejprve vypracuje rešerši z vědecké zahraniční literatury se zaměřením na BaTiO₃ keramiku. Následně provede na připravených dopovaných BaTiO₃ keramikách sérii testů mechanických vlastností, které vztáhne k danému typu dopantu, slinovací teplotě a mikrostruktuře. Výsledky porovná s hodnotami naměřenými na standardu a v rámci diplomové práce provede diskusi s daty získanými v odborných periodících.

Seznam doporučené literatury:

- TAKENAKA, T. Lead-free piezo-ceramics. *Advanced Piezoelectric Materials* [online]. Elsevier, 2010, 2010, s. 130-170 [cit. 2019-09-17]. DOI: 10.1533/9781845699758.1.130. ISBN 9781845695347. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845695347500042>
- PANDA, P. K. and B. SAHOO. PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review. *Ferroelectrics* [online]. 2015, 474(1), 128-143 [cit. 2019-09-17]. DOI: 10.1080/00150193.2015.997146. ISSN 0015-0193. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150193.2015.997146>

HOSHINA, T. Size effect of barium titanate: fine particles and ceramics. Journal of the Ceramic Society of Japan [online]. 2013, 121(1410), 156-161 [cit. 2019-09-17]. DOI: 10.2109/jcersj2.121.156. ISSN 1882-0743. Dostupné z:
<http://japanlinkcenter.org/DN/JST.JSTAGE/jcersj2/121.156?lang=en&from=CrossRef&type=abstract>

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

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

Táto diplomová práca sa zaoberá štúdiom základných fyzikálnych, mikroštruktúrnych a mechanických vlastností dopovaných piezokeramických materiálov na bázi BaTiO₃ pripravených pomocou elektroforetickej depozície. Ako dopanty boli použité oxidy kovov vzácnych zemín, tj. Eu₂O₃, Er₂O₃, CeO₂, Dy₂O₃ a Tb₄O₇ v množstvách 1, 3 a 5 hm.%. Na vzorkách bol skúmaný vplyv druhu dopantu a jeho obsahu na hustotu, fázové zloženie, strednú veľkosť zrna, tvrdosť, lomovou húževnatosť, modul pružnosti a pevnosť v ohybe. Správnou voľbou dopantu bolo možné zvýšiť relatívnu hustotu spekaných vzoriek, znížiť priemernú veľkosť zrna, zvýšiť tvrdosť, modul pružnosti, lomovú húževnatosť a pevnosť v ohybe. Boli dosiahnuté relatívne hustoty až 99,2 %, veľkosť zrna pod 1 μm, tvrdosť až 13,1 GPa, modul pružnosti až 199 GPa, lomová húževnatosť nad 1 MPa·m^{1/2} a ohybovú pevnosť nad 115 MPa.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Piezokeramické materiály, BaTiO₃, elektroforetická depozícia, dopovanie

ABSTRACT

This master's thesis deals with study of basic physical, microstructural and mechanical properties of doped piezoceramic materials based on BaTiO₃ prepared by electrophoretic deposition. The dopants used were rare earth oxides, i.e. Eu₂O₃, Er₂O₃, CeO₂, Dy₂O₃ and Tb₄O₇ in amounts 1, 3 and 5 wt. %. The influence of dopants and their amount on density, phase composition, mean grain size, hardness, elastic modulus, fracture toughness, and flexural strength was examined. Suitable dopant choice enabled decrease in mean grain size and increase in relative density, hardness, elastic modulus, fracture toughness and flexural strength of sintered specimens. Relative densities up to 99 %, mean grain size below 1 μm, hardness up to 13,1 GPa, elastic modulus up to 199 GPa, fracture toughness above 1 MPa·m^{1/2} and flexural strength above 115 MPa were achieved.

KEY WORDS

Piezoceramic materials, BaTiO₃, electrophoretic deposition, doping

ZEMAN, Dominik. *Mechanické vlastnosti dopovaných piezokeramických materiálů na bázi BaTiO₃* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-21]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132308>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.

Prehlásenie

Prehlasujem, že som diplomovú prácu na tému Mechanické vlastnosti dopovaných piezokeramických materiálov na bázi BaTiO₃ vypracoval samostatne s použitím odbornej literatúry a prameňov, ktoré sú súčasťou tejto práce.

V Brne dňa:

Podpis:

PodĎakovanie

Ďakujem svojmu vedúcemu Ing. Danielovi Drdlíkovi, Ph.D. za cenné rady, vedenie a trpezlivosť pri spracovávaní tejto diplomovej práce. Ďalej ďakujem pracovníkom Odboru keramiky a polymérov ÚMVI VUT a tiež pracovníkom Ústavu fyziky materiálov AV ČR za ich rady a podnety. Napokon ďakujem svojim rodičom, bratom a známym za podporu počas štúdia.

Obsah

1. Úvod	1
2. Úvod do problematiky	2
2.1. Elektrické vlastnosti keramických materiálov	2
2.1.1. Dielektrické vlastnosti	2
2.1.2. Ferroelektrické vlastnosti	3
2.1.3. Piezoelektrické vlastnosti	4
2.1.4. Pyroelektrické vlastnosti.....	6
2.2. Piezoelektrické materiály	6
2.3. Perovskity.....	7
2.4. BaTiO ₃	7
2.5. Dopovanie BaTiO ₃	9
2.6. Výroba keramických materiálov	10
2.7. Príprava keramických práškov	11
2.8. Tvarovanie.....	12
2.9. Elektroforetická depozícia.....	12
3. Ciele práce	15
4. Experimentálna časť	16
4.1. Použité materiály a tvarovanie keramického polotovaru	16
4.2. Tepelné spracovanie	17
4.3. Meranie vlastností	17
5. Výsledky a diskusia	18
5.1. Relatívna hustota nespekaných keramík	18
5.2. Relatívna hustota spekaných keramík	19
5.3. Rentgénová difrakčná analýza	20
5.4. Veľkosť zrna	25
5.5. Tvrdosť	28
5.6. Indentačný modul pružnosti	29
5.7. Indentačná lomová húževnatosť	30
5.8. Pevnosť v ohybe.....	32
5.9. Závislosť medzi jednotlivými vlastnosťami.....	33
6. Záver.....	34

7. Literatúra	36
8. Zoznam obrázkov	41
9. Zoznam tabuliek	42
10. Zoznam skratiek	43

1. Úvod

Keramické materiály sú anorganické nekovové látky viazané kombináciou kovalentných a kovových väzieb. Keramiku je možné rozdeliť na tradičnú a pokročilú, pričom pokročilá keramika sa využíva v najnáročnejších aplikáciách, a to z dôvodu jej vynikajúcich vlastností v oblasti mechanických, tepelných, elektrických a chemických vlastností.

Z dôvodu svojich dobrých dielektrických vlastností sa keramika používa v elektrotechnickom priemysle ako izolátor v kondenzátoroch a integrovaných obvodoch. Okrem dielektrických vlastností však keramické materiály vykazujú ferroelektrické, pyroelektrické a piezoelektrické vlastnosti. Keramické materiály s perovskitovou štruktúrou v týchto vlastnostiach vynikajú. Patria medzi nich najpoužívanejšia piezokeramika PZT a BaTiO_3 . Materiál PZT má veľmi dobré vlastnosti, avšak obsahuje olovo, ktoré zaťažuje životné prostredie, preto je výskum sústredený na bezolovnaté piezokeramické materiály, medzi ktoré patrí BaTiO_3 .

Táto práca je zameraná na dopovanie BaTiO_3 prvkami zo skupiny lanthanoidov a následné testovanie ich fyzikálnych, mikroštruktúrnych a mechanických vlastností.

2. Úvod do problematiky

2.1. Elektrické vlastnosti keramických materiálov

2.1.1. Dielektrické vlastnosti

Dielektrikom je materiál, ktorý je elektrický izolátor, čo znamená, že sa jedná o materiál polymérny alebo keramický, avšak nie o materiál kovový. Dielektriká taktiež vykazujú vysoké hodnoty relatívnej permitivity. V prípade keramických materiálov sú dôležité materiály s perovskitovou štruktúrou, ktoré však nie sú iba pasívnymi elektrickými izolátormi, ale vytvárajú permanentné elektrické dipóly, čo spôsobí polarizáciu materiálu [1]. Táto polarizácia umožňuje uskladnenie veľkého množstva elektrického náboja, čo je podmienka pri výrobe kondenzátorov.

Elektricky vodivé materiály umožňujú elektrickému náboju voľný tok a možnosť rovnomerného rozloženia v materiály. Dielektrické materiály majú obmedzenú pohyblivosť elektrického náboja, pričom sa náboj uchováva v lokalizovaných oblastiach materiálu, na ktorých bol vyvolaný. Z tohto vyplýva, že rozdiel medzi elektrickými vodičmi a izolátormi je v možnosti pohybu elektrického náboja v materiály.

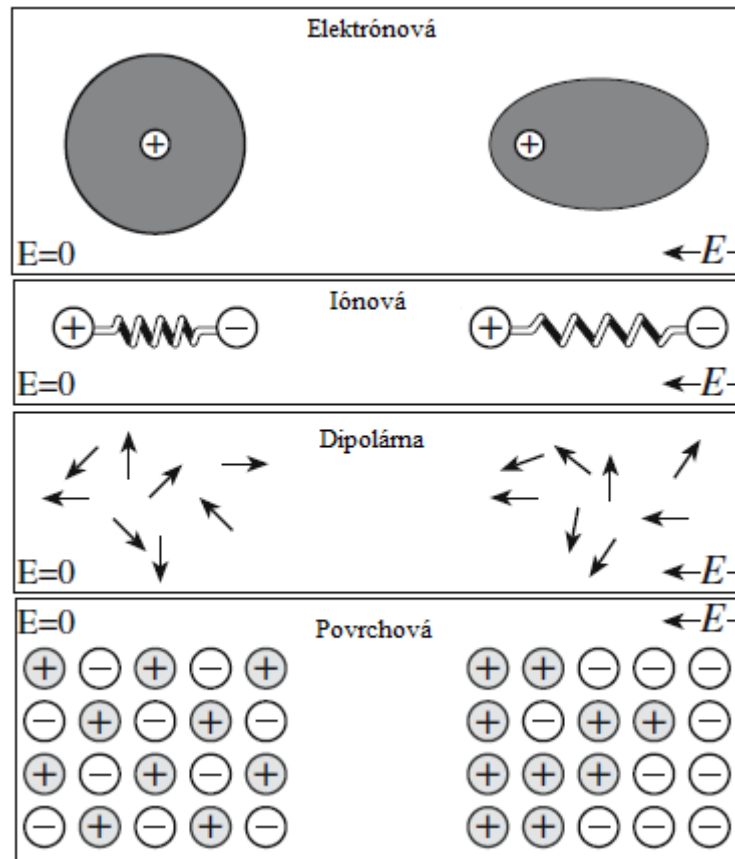
Napriek nemožnosti pohybu elektrického náboja v dielektrických materiáloch, po vložení do elektrického poľa dôjde k prerozdeleniu náboja, a to vznikom a pohybom elektrických dipólov. Pri vložení dielektrika do elektrického poľa taktiež dôjde k usmerneniu dipólov, ako indukovaných, tak aj permanentných, čo spôsobí, že sa materiál stane polarizovaným [1]. Polarizáciu je možné uskutočniť nasledujúcimi mechanizmami.

Elektrónová polarizácia spočíva vo vychýlení elektrónov relatívne ku atómovému jadru, pričom sa elektróny budú združovať na kladnej strane elektrického poľa. Tento atóm sa tak stane indukovaným dipólom. Tento jav sa vyskytuje vo všetkých materiáloch, avšak jeho rozsah je veľmi malý. Pri čistých kovalentných materiáloch, ktoré neobsahujú permanentné dipóly, ako je napríklad kremík a diamant, je to jediný možný spôsob polarizácie [1].

Ďalším mechanizmom polarizácie je iónová polarizácia. Tento mechanizmus sa vyskytuje pri materiáloch viazaných iónovými väzbami vložených do elektrického poľa. Pri tomto mechanizme dôjde k elastickej deformácii iónových väzieb a tým pádom je náboj prerozdelený. Smer pohybu iónov k sebe alebo od seba je daný smerom elektrického poľa. Tieto dočasne indukované dipóly spôsobia polarizáciu materiálu a taktiež môžu deformovať celkový tvar materiálu. Rozsah polarizácie je podobne ako v predošlom prípade malý. Tento mechanizmus sa uplatňuje pri mnohých keramických materiáloch, ako napr. Al_2O_3 , NaCl alebo MgO .

Dipolárny mechanizmus polarizácie nie je u keramických materiálov bežný, a to z dôvodu nemožnosti orientovať permanentné dipóly tak, aby nedošlo k zničeniu ich kryštálovej štruktúry. Typickou výnimkou z tohto pravidla je však aj keramika BaTiO_3 , ktorá v strede tetragonálnej bunky obsahuje kation Ti^{4+} , ktorý je vychýlený zo svojej symetrickej pozície, čím vzniká permanentná polarizácia [1]. V prípade vloženia do striedavého elektrického poľa sa kation Ti^{4+} pohybuje zo strany na stranu z dôvodu zaistenia rovnakého smeru polarizácie a elektrického poľa.

Ďalší mechanizmus, povrchová polarizácia, sa môže vyskytovať na rozhraniach, ako napríklad voľné povrchy, fázové rozhrania či hranice zrna, normálne v dôsledku nečistôt. Elektrický náboj sa presunie na povrch pri vložení materiálu do elektrického poľa. Tento mechanizmus vyžaduje ďalší výskum, keďže jeho fungovanie nie je úplne objasnené. Napriek tomu má tento mechanizmus veľké praktické využitie, keďže reálne materiály takmer vždy obsahujú nečistoty [1].



Obr. 1 Schéma jednotlivých mechanizmov polarizácie [1].

Celková polarizácia materiálu je rovná sume príspevkov od jednotlivých mechanizmov. Na Obr. 1 je zobrazená schéma jednotlivých mechanizmov polarizácie.

V prípade umiestnenia dielektrického materiálu do striedavého elektrického poľa majú dipóly snahu zarovnať sa v smere momentálnej orientácie elektrického poľa, avšak tento proces trvá určitý nenulový čas. Frekvencia striedavého preorientovania dipólov, pri ktorej sa dipóly presne stihnú preorientovať je relaxačná frekvencia [1]. Pri tejto frekvencii dielektrikum stráca energiu vo forme tepla. Dielektrické straty vo forme tepla sú najväčšie v prípade, ak sa relaxačná frekvencia rovná frekvencii striedavého elektrického poľa [1]. Tento jav je využívaný v mikrovlnnej rúre, kde ako dipóly fungujú molekuly vody.

Dielektrická pevnosť je miera dielektrika odolávať elektrickému poľu. Po prekonaní dielektrickej pevnosti začne materiálom prechádzať elektrický prúd. Vysoká dielektrická pevnosť je potrebná pri aplikáciách, ktoré vyžadujú malú veľkosť a hrúbku dielektrika, kde patria kondenzátory.

2.1.2. Ferroelektrické vlastnosti

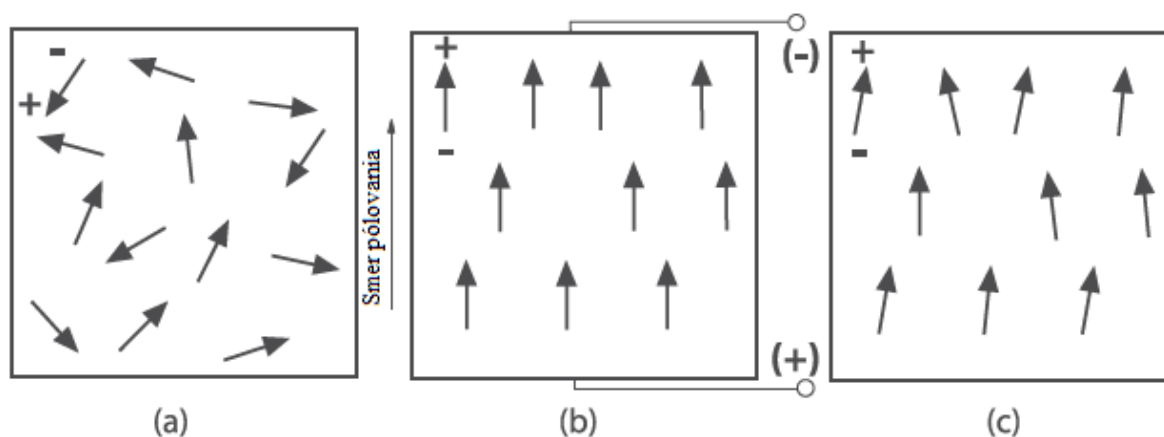
Ferroelektrické materiály vykazujú prítomnosť dipólov aj bez prítomnosti vonkajšieho elektrického poľa, avšak zmena smeru dipólov môže byť zmenená vložení do striedavého elektrického poľa. Ferroelektrické vlastnosti sa vyskytujú u keramik, avšak boli zaznamenané aj u niektorých plastov. Kryštál ferroelektrického materiálu pozostáva z domén, kde v rámci jednej domény je smer polarizácie spoločný, avšak jednotlivé domény majú odlišné smery polarizácie. Výsledná polarizácia závisí na objeme jednotlivých domén s rôznou orientáciou.

Domény sú od seba oddelené oblasťami, v ktorých dochádza k zmene smeru polarizácie. Tieto oblasti sa nazývajú doménové steny, ich hrúbka je v rade mriežkových parametrov, štandardne 0,2 – 0,3 nm [1]. Existujú dva druhy týchto stien, a to steny v ktorých dôjde k zmene orientácie polarizácie o 90° a v druhom prípade dôjde k zmene smeru o 180°. Energia doménových stien sa pohybuje rádovo v oblasti 10 mJ/m², pričom hranice zrna dosahujú rádovo väčšie energie, z čoho vyplýva, že posunutie doménových stien je ľahšie ako posunutie hraníc zrna [1].

Ferroelektrické vlastnosti materiálu závisia na teplote. Po prekonaní Curieho teploty ferroelektrické vlastnosti materiálu zanikajú. Táto zmena stavu z ferroelektrického na neferroelektrický je v kryštalických materiáloch sprevádzaná zmenou v kryštálovej symetrii. Medzi ferroelektrické materiály napríklad patrí: BaTiO₃, ktorý bude bližšie predstavený v nasledujúcich kapitolách, ďalej LiNbO₃, ktorý vyniká vysokou Curieho teplotou až 1200 °C a Cd₂Nb₂O₇ [1].

2.1.3. Piezoelektrické vlastnosti

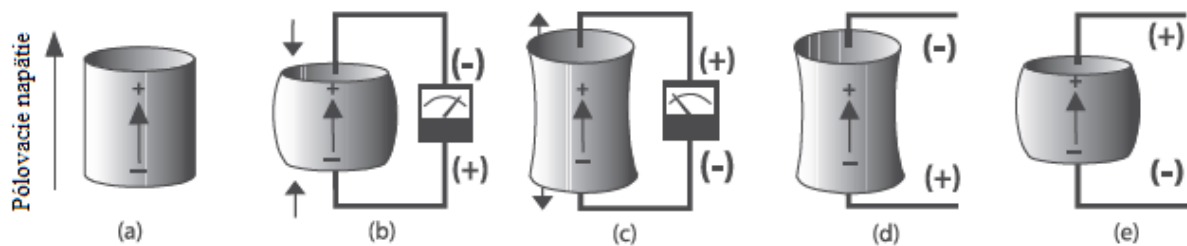
Piezoelektricitá je vlastnosť určitých materiálov, ktorých kryštalová štruktúra nie je stredovo symetrická [1]. Pre dosiahnutie praktických piezoelektrických vlastností je potrebné usporiadanie domén, ktoré sa nazýva pólovanie. Pólovanie je založené na vystavení piezoelektrického materiálu silnému jednosmernému elektrickému poľu pri teplotách tesne pod Curieho teplotou, čo spôsobí trvalú orientáciu domén aj po skončení pôsobenia elektrického poľa [2]. Schéma pólovania je zobrazená na Obr. 2.



Obr. 2 Schéma usporiadania domén piezoelektrického materiálu: a) pred pólovaním sú domény orientované náhodne, b) pólovanie pomocou silného jednosmerného elektrického poľa, c) po skončení pôsobenia elektrického poľa zostávajú domény v materiály polarizované [2], upravené.

V prípade, že je tento materiál deformovaný, nastane polarizácia za vzniku elektrického poľa. Tento prípad sa nazýva priamy piezoelektrický jav. V prípade, že na materiál pôsobí elektrické pole, polarizácia spôsobí zmenu rozmerov materiálu a ide o nepriamy piezoelektrický jav. Správanie piezoelektrických materiálov v závislosti na stimulácii je vysvetlené na Obr. 3. Na Obr. 3a) je zobrazený smer pólovania a tým aj polarizácia domén. Na Obr. 3b) je zobrazený vznik elektrického napätia s rovnakou polaritou ako pri pólovaní, a to v prípade pôsobenia tlakom rovnobežne s pólovaním alebo ťahom kolmo na pólovanie.

V opačnom prípade na Obr. 3c) vzniká elektrické pole s opačnou polaritou ako pri pólovaní ako pri pólovaní v prípade pôsobenia ťahom rovnobežne na pólovanie alebo tlakom kolmo na pólovanie. V prípade pôsobenia elektrického poľa s rovnakou polaritou ako pólovanie, dôjde k predĺženiu a zúženiu materiálu, čo je zobrazené na Obr. 3d). V prípade pôsobenia elektrickým poľom s opačnou polaritou ako pri pólovaní dôjde k skrúteniu a rozšíreniu materiálu podľa Obr. 3e). Piezoelektrické materiály sa pri nízkych deformáciách, respektíve v slabých elektrických poliach správajú lineárne, avšak pri vysokých zaťaženiach sa môžu správať silno nelineárne [2].



Obr. 3 Schéma správania piezoelektrických materiálov v závislosti na stimulácii: a) smer pólovania a smer domén, b) pôsobenie tlakom za vzniku napätia s rovnakou polaritou ako pri pólovaní, c) pôsobenie ťahom za vzniku napätia s opačnou polaritou ako pri pólovaní, d) pôsobenie elektrickým poľom s rovnakou polaritou ako pri pólovaní za vzniku predĺženia, e) pôsobenie elektrickým poľom s opačnou polaritou ako pri pólovaní za vzniku predĺženia [2].

Priamy piezoelektrický jav sa používa vo vysokonapäťových iskrových generátoroch do zapalovacích mechanizmov na použitie v zapalovačoch, kotloch, sporákoch a iných domácich spotrebičoch. Ďalším moderným použitím priameho piezoelektrického javu je vrstevnatý kompozitný elektromechanický menič, ktorý je schopný z vibrácií generovať elektrický prúd, a je určený na použitie v prenosnej elektronike[3]. V prípade športového vybavenia je možné použitie piezoelektrického materiálu v súčinnosti s rezistorom na redukcii vibrácií [2].

Nepriamy piezoelektrický jav sa používa pri meničoch a pohonoch. V prípade veľmi vysokej náročnosti na presnosť pri kontrole pohybu sú vhodné pohony využívajúce piezoelektrický jav. Používajú v optike pri presnom polohovaní optických elementov, ďalej sa používa v polovodičovom priemysle pri polohovaní súčiastok integrovaných obvodov a tiež sa používajú v mikroskopii atomárnych síl a tiež v riadkovacích tunelovacích mikroskopoch. Piezoelektrické meniče sa taktiež používajú v medicíne, konkrétne v ultrazvukových prístrojoch, kde slúžia ako zdroj mechanického vlnenia a taktiež aj ako detektor.

Piezoelektrické materiály sa využívajú aj z dôvodu ich prirodzenej rezonančnej frekvencie, kde slúžia ako frekvenčné štandardy [1]. Na túto aplikáciu sa používa kremeň, ktorý umožňuje vysokú presnosť pri použití v hodinkách a tiež v telekomunikačných technológiách. Tieto vlastnosti sa využívajú v sonaroch a tiež v ostatných zariadeniach využívajúcich ultrazvukové vlnenie, ako napríklad ultrazvukové čističky.

2.1.4. Pyroelektrické vlastnosti

Pyroelektrické materiály vykazujú spontánnu polarizáciu, ktorá je silne závislá na teplote. Je to spôsobené zmenou orientácie dipólov pri zmenách rozmerov kryštálu, ktoré sú spôsobené zmenou teploty. Tieto vlastnosti boli zaznamenané už v 17. storočí na mineráli turmalín [1]. Tieto vlastnosti boli ďalej pozorované pri keramických materiáloch ako je LiTaO_3 , ďalej na polyméroch i na organických kryštáloch. Elektrické pole vyvolané pyroelektrickým kryštálom môže byť extrémne silné aj v prípade malej zmeny teploty. Tento fakt pyroelektrické materiály predurčuje na aplikácie v detektoroch žiarenia, najmä v oblasti infračerveného žiarenia. Na týchto materiáloch je možné zaznamenať zvýšenie teploty v ráde tisícín stupňa Celzia, čo sa používa v bezpečnostných alarmoch, termovízii a v geografických vedách [1].

2.2. Piezoelektrické materiály

Piezoelektrický jav sa uplatňuje vo viacerých druhoch materiálov. Medzi monokryštalické materiály, ktoré sú nenahraditeľné v oscilátoroch a akustických zariadeniach, patrí kremeň, LiNbO_3 , LiTaO_3 . Tieto materiály sú anizotropné [4].

Medzi polykryštalické materiály patria BaTiO_3 a PZT, pričom PZT je vďaka svojim vynikajúcim vlastnostiam využívané vo veľkej miere, avšak kvôli obsahu olova, ktoré je záťaž na životné prostredie sa zavádzajú regulácie, ktoré zvyšujú záujem o bezolovnaté piezoelektrické materiály [4]. V roku 2006 bolo vytvorené nariadenie RoHS, ktoré obmedzuje obsah olova v elektronických zariadeniach, čo otvára možnosti na použitie bezolovnatých piezoelektrických materiálov [4].

V prípade tenkých filmov sú vo veľkej miere používané ZnO a AlN , a to hlavne v akustických zariadeniach [4]. Piezoelektrický jav sa prejavuje aj u polymérnych materiálov. Polymér polyvinilidín difluorid vykazuje piezoelektrické vlastnosti ak je počas výroby natiahnutý [4]. Tento materiál sa používa v smerových mikrofónoch.

Vlastnosti piezoelektrických materiálov sa dajú popísať mnohými základnými veličinami, z ktorých sú najdôležitejšie piezoelektrická konštanta d , piezoelektrická konštanta g , elektromechanický spájací koeficient k , faktor mechanickej kvality Q_m a akustická impedancia Z [4].

Piezoelektrická konštanta d [pC/N] vyjadruje veľkosť spôsobenej deformácie x vonkajším elektrickým poľom E , pričom je dôležitá pri použití v piezoelektrických pohonoch, a správa sa podľa rovnice:

$$x = d \cdot E \quad (1)$$

Piezoelektrická konštanta g [m^2/C] definuje elektrické pole E indukované vonkajšou deformáciou X , pričom je dôležitá v piezoelektrických senzoch, a správa sa podľa rovnice:

$$E = g \cdot X \quad (2)$$

Elektromechanický spájací koeficient k [-] definuje premenu medzi elektrickou energiou a mechanickou energiou, a správa sa podľa rovníc:

$$k^2 = \frac{\text{uložená mechanická energia}}{\text{vložená elektrická energia}} \quad (3)$$

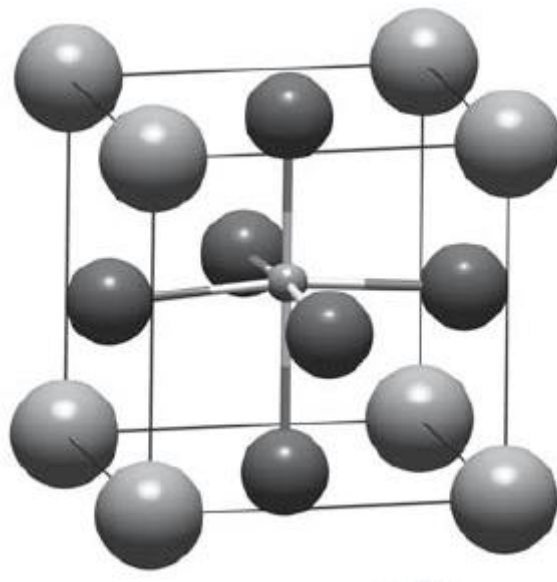
$$k^2 = \frac{\text{uložená elektrická energia}}{\text{vložená mechanická energia}} \quad (4)$$

Faktor mechanickej kvality Q_m [-] charakterizuje odozvu materiálu na vlnenie, pričom vysoké hodnoty Q_m znamenajú nízke tlmenie vlnenia v materiáli.

Akustická impedancia Z definuje prenos akustickej energie medzi dvoma materiálmi.

2.3. Perovskity

Perovskity sú keramické materiály, ktoré majú všeobecný chemický vzorec ABO_3 , kde kation A a anióny tvoria kubickú plošne strednú mriežku s oktaédrom uprostred bunky, pričom kation B sa nachádza v strede bunky. Anióny O^{2-} a väčšie kationy A^{2+} majú podobné iónové polomery [1]. Kryštalová štruktúra perovskitových materiálov je zobrazená na Obr. 4. Perovskity majú názov podľa minerálu perovskitu so vzorcom $CaTiO_3$ a pri izbovej teplote sa vyskytuje v orthorombickej štruktúre a kubickú štruktúru dosiahne až pri teplote $900\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Medzi ďalšie perovskity patria napríklad $BaTiO_3$ a $SrTiO_3$. Perovskitové materiály často vykazujú ferrolektrické chovanie, čo je spontánna elektrická polarizácia bez prítomnosti vonkajšieho elektrického poľa. Mnohé perovskity taktiež vykazujú piezoelektrické chovanie a vyznačujú sa vysokými hodnotami dielektrických konštánt [1].



Obr. 4 Kryštalová štruktúra perovskitu s všeobecným chemickým vzorcom ABO_3 , V rohoch kubickej bunky sa nachádza kation A^{2+} , v strede stien kubickej bunky sa nachádza anión O^{2-} a v strede kubickej bunky sa nachádza kation B^{4+} [1].

2.4. $BaTiO_3$

$BaTiO_3$ je typickým predstaviteľom perovskitových materiálov. Je to ferrolektrický materiál, ktorý sa vyznačuje ideálnou perovskitovou štruktúrou pri teplotách nad $120\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Pri nižších teplotách sa kation Ti^{4+} v strede kubickej bunky odchýli zo symetrickej pozície, čo spôsobí vznik elektrického dipólu. Toto vychýlenie je spôsobené expandovaným oktaédrom v strede kryštalickej bunky z dôvodu veľkého rozdielu medzi iónovými polomermi, kde iónový polomer Ba^{2+} je $0,136\text{ nm}$ a iónový polomer Ti^{4+} je iba $0,064\text{ nm}$. Toto vychýlenie môže nastať v jednom zo šiestich kryštalografických smerov $\langle 001 \rangle$ alebo v jednom z ôsmich kryštalografických smerov $\langle 111 \rangle$, či v jednom z dvanástich kryštalografických smerov $\langle 110 \rangle$ [1].

$BaTiO_3$ sa môže vyskytovať vo viacerých kryštalických modifikáciách. Pri teplotách pod $-90\text{ }^\circ\text{C}$ sa vyskytuje v rhomboedrickej modifikácii, pri zvýšení teploty sa vyskytuje

v orthorombickej modifikácii až do teploty 0 °C, medzi 0 °C a 120 °C existuje tetragonálna modifikácia a nad teplotou 120 °C sa BaTiO₃ vyskytuje v kubickej modifikácii [1]. Curieho teplota je taktiež 120 °C [1]. Modifikácie vyskytujúce sa pod izbovou teplotou nie sú komerčne zaujímavé.

BaTiO₃ je vo veľkej miere používané ako dielektrikum pri výrobe kondenzátorov. Čisté BaTiO₃ však nie je vhodné na praktické použitie v kondenzátoroch, a to z dôvodu veľkej teplotnej závislosti dielektrických konštánt, pričom chceme vysokú hodnotu dielektrických konštánt pri izbovej teplote a taktiež stabilitu týchto konštánt v čo najväčšom teplotnom rozsahu [1]. Tieto podmienky sa dajú dosiahnuť viacerými spôsobmi, napr. zmenšením priemernej veľkosti zrna materiálu, vytvorením tuhého roztoku so zlúčeninou s podobnou kryštálovou štruktúrou ako je napríklad zlúčenina SrTiO₃, ďalej je možná aplikácia mechanického napätia v tenkých filmoch BaTiO₃ [1].

Elektrické vlastnosti BaTiO₃ sú ovplyvnené veľkostnými efektmi, čo spôsobuje rozdiel medzi objemovými keramikami a tenkými filmami či časticami. Bolo zistené, že Curieho teplota je nepriamo úmerná hrúbke tenkého filmu, respektíve priemeru častice [5]. Taktiež bolo zistené, že keramické častice BaTiO₃ majú na povrchu stabilnú kubickú fázu, pričom vo vnútri častice sa nachádza stabilná tetragonálna fáza [5]. Kubická fáza na povrchu častice je stabilnejšia pri väčších mriežkových parametroch, keďže prebytočná povrchová energia je v kubickej fáze menšia ako vo fáze tetragonálnej. Taktiež existuje kritická hranica mriežkových konštánt $a = 0,4042$ nm, nad ktorou nie je existencia kubickej fázy možná [5]. Ďalej sa zistilo, že medzi vonkajšou kubickou vrstvou a vnútornou tetragonálnou vrstvou existuje prechodová vrstva s gradientnými mriežkovými parametrami [6]. Tieto poznatky boli zisťované na BaTiO₃, ktoré boli vyrobené z amorfných oxidov. Keramické častice BaTiO₃ vyrobené mechanickým mletím, poprípade obyčajné filmy, vykazovali oveľa nižšie dielektrické konštanty [7; 8].

Výroba BaTiO₃ je možná viacerými postupmi. V prípade reakcie v tuhej fáze reagujú BaO a TiO₂ s molárnym pomerom 1:1. Z dôvodu nižšej ceny a vyššej reaktivity sa BaO často nahrádza pomocou BaCO₃, po čom nasleduje kalcinácia a mletie [4].

Piezoelektrické materiály pre praktické použitie sú komplexné systémy tuhých roztokov, kde rozptyl chemického zloženia keramických častíc a ich čistota hrajú dôležitú úlohu, pričom výroba pomocou reakcie v tuhom stave a následné mechanické mletie majú problémy v tejto oblasti. Z dôvodu vyššej homogenity sa využíva koprecipitačná metóda, kde sa do kvapalného roztoku solí pridá precipitačné činidlo po čom vznikne homogénny precipitát. Následne tepelným rozkladom precipitátu vznikne homogénny prášok. V prípade BaTiO₃ je možné z vodného roztoku precipitovať látku BaTiO(C₂H₄)₂ · 4H₂O, ktorá má pomer Ba/Ti presne 1:1. Tento roztok sa skladá z BaCl₂ a TiCl₄ a precipitačné činidlo je kyselina kyselina šťavelová. Tepelným rozkladom vznikne jemný prášok BaTiO₃ s dobrými vlastnosťami. Existuje však aj ďalšia metóda výroby, pri ktorej dochádza priamo k precipitácii BaTiO₃ bez nutnosti tepelného rozkladu. Táto metóda je založená na pridávaní látky Ti(OR)₄, kde R je propyl, do vodného roztoku Ba(OH)₂ za vzniku jemných vysokočistých stechiometrických práškov s priemernou veľkosťou zrna 10 nm [4].

Ďalšou metódou výroby je metóda sol-gel, ktorej produktom sú jemné vysokočisté prášky. Táto metóda spočíva v zmiešaní kovového alkoxidu s alkoholom, následne je pridaná voda, pričom produktom hydrolytickej reakcie je alkohol a kovový oxid alebo hydrát. V prípade výroby BaTiO₃ práškov sú reaktantami Ba(OC₃H₇)₂ a Ti(OC₃H₇)₄ rozriedené s izopropanolom alebo benzénom. Následnou hydrolýzou pri správnych podmienkach je

možné pripraviť stechiometrické prášky s vysokou kryštalinitou a priemernou veľkosťou častice v ráde 1 – 10 nm. Ďalšou charakteristikou tejto metódy je vysoká čistota BaTiO₃ prášku, ktorá môže dosahovať až 99,98 %, čo vedie k výraznému zvýšeniu permitivity spekaného keramického materiálu oproti materiálu vyrobenému z práškov vyrobených reakciou v tuhej fáze s následným mechanickým mletím [4].

Inou metódou prípravy BaTiO₃ je solvotermálna metóda, ktorá patrí medzi koloidné metódy prípravy keramických materiálov. To využili Caruntu a kol. [9], ktorí pomocou tejto metódy pripravili nanoprášky BaTiO₃, ktoré boli následne modifikované za vzniku práškov s nanočasticami tvaru kocky.

2.5. Dopovanie BaTiO₃

Vlastnosti BaTiO₃, ktoré sú v porovnaní s olovnatým piezoelektrikom PZT vo všeobecnosti výrazne horšie, sa dajú zlepšiť dopovaním [10].

Lou a kol. [11] zdokumentovali dopovanie BaTiO₃ pomocou Li⁺, ktoré zlepšuje vlastnosti a znižuje teplotu spekania. Avšak dopovanie Li⁺ a následné charakterizovanie vlastností je náročné z dôvodu neľahkého zistenia umiestnenia dopantu v mriežke. Vzorky boli spekané pri teplotách 1100 – 1300 °C. V tomto prípade boli pripravené tri rôzne vzorky s rozdielnym miestom dopovania Li⁺ iónu, pričom bolo použitých viacero obsahov dopantu, a to od 1 – 7 mol. % dopantu. Bolo zistené, že všetky vzorky vykazovali perovskitovú štruktúru a tiež tetragonálnu fázu. Mriežkový parameter *a* sa so zväčšujúcim sa množstvom dopantu najskôr zväčšoval a následne došlo k zmenšovaniu. V prípade mriežkového parametru *c* so zvyšujúcim sa podielom dopantu došlo najskôr k poklesu veľkosti a následne k rastu. Pomer mriežkových parametrov *c/a* sa so zvyšujúcim množstvom dopantu najskôr znižoval, po čom nasledoval nárast. Objem kryštalickej bunky sa so zvyšujúcim množstvom dopantu v prípade dopovania miesta Ba²⁺ znižoval, v prípade ostatných druhov dopovania zvyšoval. Relatívna hustota všetkých vzoriek bola nad 95 %. Vzorky s dopovaním miesta Ba²⁺ si so zvyšujúcim sa množstvom dopantu zachovávali rovnakú priemernú veľkosť zrna približne 30 μm. Pri vzorkách s dopovaním miesta Ti⁴⁺ sa so zvyšujúcim sa množstvom dopantu zväčšovala priemerná veľkosť zrna z 6 μm na 30 μm. Pri poslednom druhu vzoriek nedochádzalo k rastu zrna a vzorky dosiahli veľkosti zrna 6 μm s rastúcim množstvom dopantu. Dielektrická konštanta, piezoelektrické koeficienty a elektromechanický spájací koeficient s rastúcim množstvom dopantu klesali.

Sabina a kol. [12] zdokumentoval dopovanie BaTiO₃ pomocou CeO₂ s využitím reakcie v tuhej fáze. Bolo dokázané, že Ce³⁺ sa ukladal na miesto Ba²⁺ [12]. Obsah dopantu bol od 1 – 4 mol. % a teplota spekania 1200 °C. Bol zachytený výrazný nárast priemernej veľkosti zrna s rastúcim množstvom dopantu. Štruktúra vzoriek bola z veľkej časti tetragonálna s obsahom sekundárnej fázy BaTi₂O₅. So zvyšujúcim sa množstvom dopantu sa zmenšovali mriežkové parametre, a to z dôvodu menšieho iónového polomeru dopantu [13]. So zväčšujúcim sa množstvom dopantu ďalej klesala Curieho teplota vzoriek. Dielektrická konštanta so zväčšujúcim sa množstvom dopantu rástla do obsahu 3 mol. % a následne klesala, čo mohlo byť spôsobené limitom rozpustnosti Ce v BaTiO₃ [13]. Podobné dopovanie skúmal aj Hwang a kol. [13], kde bolo pozorované rovnaké správanie, pričom bolo zistené že dopované BaTiO₃ ma vyššiu dielektrickú konštantu a nižšiu Curieho teplotu ako nedopovaná keramika.

Leyet a kol. [14] zdokumentoval dopovanie BaTiO₃ pomocou Er₂O₃, kde prešlo Er³⁺ na obe kationové miesta. Obsah dopantu bol 1 mol. % a teploty spekania boli 1275 °C a 1300 °C. Bola určená relatívna hustota, pričom dosahovala pri všetkých vzorkách minimálne 95 %. Priemerná veľkosť zrna bola pri dopovanom aj nedopovanom materiály rovnaká, a to 4 μm.

V prípade dopovanej keramiky bola tetragonalita väčšia. Dielektrická konštanta bola vyššia v prípade dopovanej keramiky, pričom Curieho teplota sa z dôvodu malého množstva dopantu nezmenila. Hwang a kol. [15] tiež zdokumentoval dopovanie BaTiO₃ pomocou Er₂O₃, s obsahmi dopantu 0,5 – 6 mol. %. Vzorok boli spekané na teplote 1350 °C. Mriežkové koeficienty s rastúcim množstvom dopantu rástli, pri obsahu nad 2 mol. % prudko. Do obsahu dopantu 2 mol. % neboli zaznamenané sekundárne fázy, pri väčšom obsahu bola zaznamenaná pyrochlórová fáza Er₂Ti₂O₇. So zvyšujúcim sa obsahom dopantu bol zaznamenaný výrazný pokles priemernej veľkosti zrna, čo mohlo byť spôsobené účinkom sekundárnej fázy.

Ganguly a kol. [16] zdokumentovali dopovanie BaTiO₃ pomocou katiónov Sm³⁺, v hodnotách 2 – 10 mol. %. Spekanie prebiehalo na teplote 1350 °C, nameraná relatívna hustota bola minimálne 85 %. Pri žiadnej vzorke nebola zaznamenaná sekundárna fáza a všetky vzorky vykazovali perovskitovú štruktúru a boli tetragonálne. So zvyšujúcou sa koncentráciou dopantu mriežkové parametre klesali, čiže tetragonalita sa so zvyšujúcim sa s obsahom dopantu výrazne znižovala. Priemerná veľkosť zrna klesla z 50 μm (nedopovaná keramika) na 1 μm pri obsahu 2 mol. % Sm, po čom nasledoval jemný nárast na 5 μm pri 10 mol. %. So zväčšujúcim sa množstvom dopantu klesala Curieho teplota a dielektrická konštanta sa zvyšovala.

Ganguly a kol. [17] zdokumentovali dopovanie BaTiO₃ pomocou katiónov La³⁺, pričom obsah dopantu bol 2 – 10 mol. %. Teplota spekania bola 1400 °C. Nameraná relatívna hustota bola minimálne 90 %. Všetky vzorky vykazovali perovskitovú štruktúru. So zvyšujúcim sa obsahom dopantu bol zaznamenaný prechod od tetragonálnej do kubickej štruktúry, pri 6 mol. % dopantu bola štruktúra už kubická. Priemerná veľkosť zrna pre nedopovanú keramiku bola 50 μm, pričom sa veľkosť zrna s rastúcim množstvom znižovala a dosiahla minimum pri množstve dopantu 2 mol. %, kde bola priemerná veľkosť zrna 2 μm, po čom nasledoval jemný nárast na hodnotu 5 μm pri 10 mol. % dopantu. So zvyšujúcim sa množstvom dopantu klesala Curieho teplota a dielektrická konštanta sa zvyšovala.

Yao a kol. [18] zdokumentovali dopovanie BaTiO₃ pomocou katiónov Nd³⁺. Obsah dopantu bol v rozmedzí 0 – 10 mol. %. Teplota spekania vzoriek bola 1250 – 1400 °C. So zvyšujúcim sa množstvom dopantu bol zaznamenaný pokles tetragonality, pričom v prípade obsahu dopantu 10 mol.% mala vzorka kubickú štruktúru. Relatívna hustota vzoriek bola minimálne 96 %. Priemerná veľkosť zrna nedopovanej keramiky bola 1,8 μm a so zvyšujúcim sa množstvom dopantu klesala na 0,6 μm pri obsahu dopantu 10 mol. %. So zvyšujúcim sa množstvom dopantu výrazne klesala Curieho teplota a dielektrická konštanta sa zvyšovala. Dielektrická konštanta dosiahla maximum pri veľkosti zrna 0,8 – 1,0 μm.

Dopanty spomínané v tejto kapitole vo všeobecnosti zvyšovali hodnotu dielektrickej konštanty a znižovali Curieho teplotu. Vplyv dopantov na veľkosť zrna, tetragonalitu a prítomnosť sekundárnych fáz bol variabilný. V literatúre taktiež chýbajú dáta o mechanických vlastnostiach dopovaných piezokeramických materiálov.

2.6. Výroba keramických materiálov

Výroba keramického materiálu je zložená z niekoľkých krokov. Najprv je potrebná syntéza práškového materiálu. Po príprave prášku nasleduje jeho tvarovanie do želaného tvaru. Podľa metódy tvarovania môže nasledovať sušenie. Nasleduje vyžíhanie keramického polotovaru pri teplotách menších ako teplota spekania, ktoré zabezpečí odstránenie spojív a prchavých látok, ktoré by počas spekania mohli spôsobiť defekty vo výrobku, zabezpečí dostatočnú pevnosť pre manipuláciu s polotovarom [19]. Posledným krokom je spekanie, pri

ktorom dochádza k zhutneniu keramického polotovaru a k dosiahnutiu vlastností hotového výrobku.

2.7. Príprava keramických práškov

Pre výrobu pokročilej keramiky sa používajú syntetické prášky s vysokou čistotou. Vlastnosti prášku majú veľký vplyv na vlastnosti hotového keramického výrobku. Pre dosiahnutie vysokej relatívnej hustoty a jemného zrna hotového výrobku je potrebný jemný prášok s priemernou veľkosťou častíc pod 1 μm , s úzkym alebo širokým rozložením veľkosti častíc, bez aglomerátov, s vysokou chemickou homogenitou a s guľovitým alebo rovnoosým tvarom častíc [19]. Jemné častice prášku zabezpečujú zvýšenú rýchlosť spekania a tým menšiu mieru hrubnutia zrna [19]. Tieto vlastnosti je možné dosiahnuť mechanickým mletím keramického prášku, pričom najjednoduchší spôsob mletia je v guľovom mlyne.

Guľový mlyn sa skladá z horizontálne uloženej uzavretej nádoby, do ktorej je vložený spracovávaný prášok a mlecie telesá, najbežnejšie guličky. Táto nádoba sa otáča, čo spôsobuje pohyb guľičiek nahor po obvodu nádoby a následný pád, ktorý spôsobuje samotné mletie prášku. Pri tomto spôsobe mletia sa na mletý prášok prejavuje tlakové, rázové a strihové zaťaženie. Dôležitým parametrom je rýchlosť otáčania nádoby, keďže je žiaduce, aby guličky padali z najvyššej možnej polohy a tým mali čo najvyššiu potenciálnu energiu. Pri väčších a ťažších guľičkách sa volia nižšie rýchlosti otáčania z dôvodu dôležitejšej potenciálnej energie, pri menších guľičkách sa naopak volia väčšie rýchlosti kvôli prevládajúcej kinetickej energii [19].

Vibračné mlyny sa skladajú z nádoby, ktorá je takmer do plna naplnená tesne usporiadanými mlecími telesami a mletým práškom. V tomto prípade sa obyčajne používajú valcovité mlecie telesá. Táto nádoba je vystavená vibráciám s frekvenciou 10 až 20 Hz vo všetkých troch osách [19]. Z dôvodu rýchlych vibrácií je nárazová energia výrazne vyššia ako pri predošlom type mletia, čo urýchli proces mletia a taktiež zvýši energetickú účinnosť mletia.

Ďalším druhom mlynu je atritor. Pri tomto druhu mlynu sa obsah mlecej nádoby mieša pomocou miešadla a mlecia nádoba stojí. Frekvencia miešania sa pohybuje v rozmedzí 1 – 10 Hz. Nádoba je naplnená mletým práškom, mlecími telesami, ktoré tvoria 60 – 90 % objemu nádoby a prípadne kvapalinou, ak sa jedná o mletie na mokro, čo je pri tomto type mlynu bežnejšie. Pri tomto type mlynu je možná aj kontinuálna prevádzka kde sa na jednom konci nádoby materiál pridáva a na druhom konci pomletý materiál vypúšťa. Energetická účinnosť je vyššia ako u predošlých typov mlynov a taktiež je skrátený čas mletia, čo znižuje aj kontamináciu materiálom mlecieho média [19]. Z dôvodu vysokej intenzity mletia a možnosti kontinuálnej prevádzky je potrebné chladenie mlecej nádoby.

Planetárne guľové mlyny pozostávajú z podložky a mlecích nádob, ktoré sa otáčajú v opačných smeroch, čím vytvárajú odstredivé sily, ktoré pôsobia na mlecie telesá a materiál. Tieto sily spôsobujú pohyb mlecích telies po stene nádoby a tým mletie pomocou trecích síl a taktiež narážanie telies na opačnú stenu nádoby a tým melú pomocou rázu [19]. Tento druh mlynu sa používa na laboratórne aj priemyselné účely.

Na mletie sa používajú telesá vyrobené z tvrdých materiálov z dôvodu obmedzenia opotrebovania. Ďalším dôležitým parametrom je hustota, keďže mlecie telesá s vyššou hustotou vykazujú vyššiu efektivitu nárazov a tiež rýchlosť mletia [1, 19]. Významným faktorom je vnášanie nečistôt z mletia do keramického prášku. Na obmedzenie kontaminácie prášku je možné použiť mlecie telesá s rovnakým zložením ako má mletý prášok, použiť mlecie telesá z inertných materiálov alebo z materiálov, ktoré sa dajú odstrániť praním [19]. Najbežnejšie materiály mlecích telies sú Al_2O_3 , ZrO_2 , WC, Si_3N_4 , SiC, porcelán a oceľ [1, 19].

Mletie je možné na sucho či na mokro pomocou vody alebo organických rozpúšťadiel. Pri mokrom mletí je možné dosiahnuť jemnejšie keramické častice, avšak pri tomto type mletia dochádza k výraznejšiemu opotrebovaniu mlecích telies oproti suchému mletiu [19]. Ďalšími nevýhodami mokrého mletia je nutnosť sušenia prášku po skončení mletia a taktiež možnosť kontaminácie prášku adsorbovanými molekulami z kvapalného rozpúšťadla [19].

Vysokoenergetické mletie spočíva vo veľmi intenzívnom mletí, pričom môžu byť použité planetárne mlyny, atritory, alebo vibračné mlyny, čo spôsobuje jemnejší finálny produkt ako klasické mletie v guľovom mlyne a taktiež zvyšuje reaktivitu častíc [19]. Rozbitie väzieb v časticiach má za následok nezaplnené valenčné vrstvy na lomových plochách. Tieto voľné valenčné vrstvy spolu s veľkým povrchom jemných častíc preferujú viazanie s ostatnými časticami, alebo ich okolím [19]. Táto metóda sa nazýva aj mechanické legovanie. Pomocou tejto metódy je možné pripraviť materiály, ktoré sú pri konvenčnej príprave energeticky náročné.

2.8. Tvarovanie

Po príprave sa prášok tvaruje do finálneho tvaru. Tento tvar musí byť väčší ako finálny výrobok, a to z dôvodu zmrštenia pri sušení a spekaní. Pre zistenie priebehu zmrštenia počas procesu spekania je možné použiť vysokoteplotnú dilatometriu, pomocou ktorej je možné odmerať zmrštenie ako funkciu času [19]. Tvarovacie metódy sa dajú rozdeliť na suché a mokré.

Suché metódy používajú čistý prášok, respektíve zmes prášku a vhodného spojiva v množstve 0 až 5 % hotovej zmesi [1]. Zmesi prášku a spojiva vedú k produktom s rovnomerným zhutnením.

Mokrú metódu tvarovania umožňujú prípravu keramického polotovaru s homogénnejšou a bezchybnejšou mikroštruktúrou v porovnaní so suchými metódami [19]. Pre mokré metódy je spoločná existencia stabilných suspenzií s čo najväčším podielom keramického prášku a potrebnými reologickými a koloidnými vlastnosťami [19].

2.9. Elektroforetická depozícia

Elektroforetická depozícia je mokrá metóda tvarovania keramických materiálov. Funguje na princípe ukladania elektricky nabitých častíc na elektródu s opačnou polaritou v jednosmernom elektrickom poli. Výhodou tejto metódy je rýchlosť tvorby depozitu, nízka náročnosť na vybavenie, široké možnosti tvaru depozitu a nízka náročnosť na žihanie pred spekaním. Napriek tomu, že elektroforetická depozícia je mokrá metóda, ponúka jednoduchú kontrolu hrúbky a morfológie depozitu pomocou riadenia času depozície a intenzity elektrického poľa. Elektroforetická depozícia je vhodná na výrobu oteruvzdorných a korozivzdorných keramických povlakov, tenkých filmov na použitie v mikroelektronike, palivových článkoch, kompozitov a bioaktívnych povlakov pre implantáty a taktiež na komplexné zlúčeniny a keramické vrstevnaté lamináty [20].

Priebeh elektroforetickej depozície je ovplyvnený rôznymi parametrami, ktoré sa dajú rozdeliť na parametre suspenzie a parametre procesu.

Medzi parametre suspenzie patrí veľkosť keramických častíc v suspenzii. Je dôležité, aby keramické častice počas elektroforetickej depozície zostali rovnomerne rozptýlené v rozpúšťadle a neusadzovali sa na dno nádoby, čo predstavuje problém pri väčších časticiach. Z dôvodu veľkej tiažovej sily pôsobiacej na veľké častice je vysoká šanca výroby nerovnomerných depozitov, ktoré budú hrubšie na spodnej strane elektródy a tenšie na vrchnej strane, ak je elektróda uložená vertikálne. Pri veľkých časticiach je tiež problémový priebeh

depozície, keďže z dôvodu fungovania depozície musí byť na veľkých časticiach veľmi silný elektrický náboj [20]. Veľkosť častíc tiež ovplyvňuje mieru vzniku trhlín počas sušenia keramického polotvaru ako bolo demonštrované na štúdiu supravodivých materiálov, kde bolo ukázané, že depozit s priemernou veľkosťou častice 0,06 μm vykazoval nižšiu mieru praskania počas sušenia ako depozit s priemernou veľkosťou častice 3 μm [21]. Vo všeobecnosti je možné uviesť, že veľkosti častíc v rozmedzí 1 – 20 μm sú vhodné na elektroforetickú depozíciu [22].

Ďalšou dôležitou vlastnosťou suspenzie je jej elektrická vodivosť. Elektrická vodivosť suspenzie ovplyvňuje stabilitu, pričom nízke hodnoty vodivosti vedú k nabíjaniu častíc, čo vedie k strate stability suspenzie. Príliš vysoké hodnoty elektrickej vodivosti spomaľujú pohyb častíc. Dielektrická konštanta suspenzie taktiež ovplyvňuje depozíciu, pričom príliš vysoké hodnoty vedú k zmenšeniu elektrickej dvojvrstvy častíc a naopak príliš nízke hodnoty obmedzujú depozíciu z dôvodu nedostatočnej disociatívnej sily [23].

Zeta potenciál suspenzie ovplyvňuje stabilitu suspenzie, určuje smer a rýchlosť častíc a určuje relatívnu hustotu nespekaného depozitu. Zeta potenciál vyjadruje potenciálový rozdiel medzi povrchom častice a vrstvou adsorbovaných iónov na častici. Stabilita suspenzie závisí na interakciách medzi keramickými časticami, a to na elektrostatických a van der Waalsových silách [20]. Silné elektrostatické odpudzovanie zabraňuje vzniku aglomerátov a tiež zabezpečuje vysokú relatívnu hustotu depozitu [24]. Zeta potenciál suspenzie sa riadi prímiesami do suspenzie, kde patria hlavne kyseliny a zásady, pričom tieto prímеси tiež ovplyvňujú iónovú vodivosť suspenzie a tým ovplyvňujú pokles elektrického potenciálu v suspenzii, čo ovplyvňuje hybnú silu elektroforetickej depozície [25].

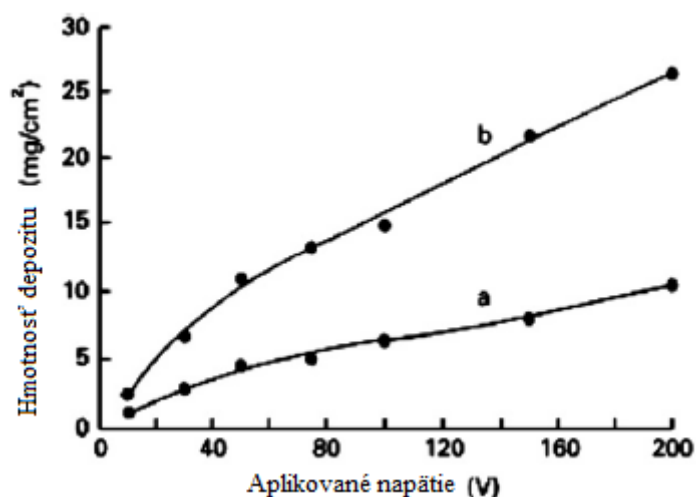
Ďalším vplyvom na proces elektroforetickej depozície je výber rozpúšťadla. Vodné rozpúšťadlá majú nevýhodu v prítomnosti elektrolyzy vody počas procesu elektroforetickej depozície. Avšak vodné rozpúšťadlá majú aj svoje výhody. Vodné rozpúšťadlá vyžadujú nižšie elektrické napätia, sú menej náročné na životné prostredie, umožňujú lepšiu reguláciu teploty počas depozície, depozícia pri ich použití prebieha rýchlejšie. K nevýhodám patrí nehomogénna prúdová hustota, spomínaná elektrolyza, vysoké hodnoty prúdovej hustoty a s tým spojený vznik tepla a tiež korózia depozitu a elektród. Ďalším javom je pohyb kovových nečistôt do depozitu, ktoré v ňom ostávajú, čím vzniká heterogénny depozit [20]. Napriek týmto nevýhodám boli pomocou vodnej suspenzie pripravené kvalitné depozity s vysokou relatívnou hustotou a bez prítomnosti bublín pomocou elektródy vyrobených z paládia, a to z dôvodu vysokej schopnosti paládia absorbovať plyný vodík vytvorený elektrolyzou vody a depozity boli porovnateľnej kvality s polotovarmi vytvorenými suspenzným liatím [26]. Organické rozpúšťadlá sú na použitie v elektroforetickej depozícii vhodnejšie ako vodné rozpúšťadlá. Organické rozpúšťadlá majú nižšie hodnoty dielektrickej konštanty ako voda, čo obmedzuje veľkosť náboja na keramických časticiach, avšak môžu byť použité silnejšie elektrické polia, keďže elektrolyza, zahrievanie a korózia elektród sú vo veľkej miere obmedzené [20]. Nevýhodou organických rozpúšťadiel je nutnosť použitia vyšších napätí, ďalej je možné byť problémom prípadná toxicita a horľavosť týchto rozpúšťadiel [20].

Medzi procesné parametre elektroforetickej depozície patrí čas depozície, elektrické napätie medzi elektródami, koncentrácia keramických častíc v suspenzii a elektrická vodivosť elektród.

Dĺžka trvania elektroforetickej depozície je parameter, ktorý ovplyvňuje hlavne rýchlosť depozície, avšak výrazne iba pri dlhých časoch depozície. Pri konštantnom

elektrickom poli sa rýchlosť depozície s predlžujúcim časom znižuje [27]. V prípade elektroforetickej depozície v móde konštantného elektrického napätia je tento jav spôsobený tvorbou depozitu, ktorý sa správa ako elektrický izolant [28], a tým znižuje rýchlosť depozície. V začiatkových fázach depozície je však vzťah medzi časom depozície a váhou depozitu lineárny [20].

Veľkosť elektrického napätia vplýva na rýchlosť depozície. Zvýšenie elektrického napätia spôsobí zvýšenie rýchlosti depozície, avšak na úkor kvality depozitu, ktorá môže pri príliš vysokých hodnotách napätia klesať. Bolo zistené, že hodnoty napätia v rozmedzí 25 – 100 V/cm vedú k rovnomerným depozitom, pričom pri hodnotách nad 100 V/cm kvalita depozitu klesá [27]. Pri vysokých hodnotách napätia môžu vznikať turbulencie v suspenzii, ktoré môžu porušiť depozit a taktiež môže byť pohyb keramických častíc a následná depozícia taká rýchla, že častice nemajú čas nájsť najlepšiu polohu pre hutný depozit [20]. Na Obr. 5 je zobrazená závislosť hmotnosti depozitu na aplikovanom elektrickom napätí.



Obr.5 Závislosť hmotnosti depozitu hydroxyapatitu na aplikovanom elektrickom napätí pri čase depozície: a) 30 s, b) 120 s [28].

Koncentrácia keramických častíc je dôležitá hlavne v prípade depozície viacerých práškov. V prípade vysokej koncentrácie keramických častíc v suspenzii sa jednotlivé prášky ukladajú rovnakou rýchlosťou, avšak v prípade nízkej koncentrácie je rýchlosť depozície úmerná elektroforetickej mobilite jednotlivých práškov [29].

Kvalita keramického depozitu je úmerná elektrickej vodivosti materiálu elektród. Bolo pozorované, že pri vysokých vodivostiach elektród vznikajú kvalitnejšie depozity ako pri nízkych elektrických vodivostiach [30].

3. Ciele práce

Študent najskôr vypracuje rešerš z vedeckej zahraničnej literatúry so zameraním na dopovanú BaTiO₃ keramiku. Následne vykoná na pripravených BaTiO₃ keramikách dopovaných Eu₂O₃, Er₂O₃, CeO₂, Dy₂O₃ a Tb₄O₇ meranie základných fyzikálnych, mikroštruktúrnych a mechanických vlastností. Najmä sa bude jednať o hustotu, fázové zloženie, strednú veľkosť zrna, tvrdosť, lomovú húževnatosť, modul pružnosti a pevnosť v ohybe. Získané informácie vzťahne k danému typu dopantu, teplote spekania a mikroštruktúre. Výsledky porovná s hodnotami nameranými na štandarde a v rámci diplomovej práce uskutoční diskusiu s dátami získanými v odborných periodikách.

4. Experimentálna časť

4.1. Použité materiály a tvarovanie keramického polotovaru

Na prípravu keramických materiálov použitých v tejto práci boli použité keramické prášky, ako základ bol použitý tetragonálny BaTiO₃ (Nanografi Co. Inc., Turecko) s priemernou veľkosťou častíc 280 nm a pomerom Ba/Ti = 1. Ako dopanty základného BaTiO₃ boli použité prášky Er₂O₃ (Nanostructured and Amorphous Materials Inc., USA) s veľkosťou častíc 20 až 30 nm, Dy₂O₃ (Oocap Inc., USA) s priemernou veľkosťou častíc 55 nm, Eu₂O₃ (Nanostructured and Amorphous Materials Inc., USA) s veľkosťou častíc 30 až 50 nm, Tb₄O₇ (Oocap Inc., USA) s veľkosťou častíc 45 až 60 nm a CeO₂ (Oocap Inc., USA) s veľkosťou častíc 20 až 40 nm.

Z týchto práškov boli pripravené suspenzie so zložením 12,75 hm. % kyseliny monochloroctovej (99 %, Aldrich, Nemecko) v úlohe stabilizátora, 72,25 hm. %, disperzantu 2-propanolu (Onex, Česká republika) a 15 hm. % zmesi keramických práškov. V Tabuľke 1 je uvedené zloženie zmesí keramických práškov. Po zmiešaní všetkých komponent boli suspenzie miešané mechanicky ultrazvukovom poli po dobu 30 minút. Pripravená suspenzia bola podrobená elektroforetickej depozícii v sklenenej depozičnej cele s dvoma elektródami z leštenej nehrdzavejúcej ocele. Elektródy mali aktívny povrch 18,2 cm² a boli umiestnené vo vzájomnej vzdialenosti 26 mm. Depozícia prebiehala v režime konštantného elektrického prúdu s nastavenou hodnotou jednosmerného elektrického prúdu s veľkosťou 5 mA. Objem suspenzie v cele bol 80 ml. Depozícia trvala 60 minút, pričom každých 5 minút bola pozastavená a suspenzia premiešaná pre zamedzenie sedimentácie keramických častíc na dno cely.

Tabuľka 1 Zloženie zmesí keramických práškov

Dopant	Označenie	Podiel dopantu [hm. %]	Podiel BaTiO ₃ [hm. %]
-	BTO	0	100
Er ₂ O ₃	1Er	1	99
	3Er	3	97
	5Er	5	95
Dy ₂ O ₃	1Dy	1	99
	3Dy	3	97
	5Dy	5	95
Eu ₂ O ₃	1Eu	1	99
	3Eu	3	97
	5Eu	5	95
CeO ₂	1Ce	1	99
	3Ce	3	97
	5Ce	5	95
Tb ₄ O ₇	1Tb	1	99
	3Tb	3	97
	5Tb	5	95

4.2. Tepelné spracovanie

Po skončení elektroforetickej depozície boli vzorky sušené po dobu 24 hodín. Následne boli vzorky vyžíhané na teplote 800 °C s dobou výdrže 1 hodiny na vzduchu s rýchlosťou ohrevu 2 °C/min, z dôvodu odstránenia zvyškov organických zlúčenín a taktiež pre dosiahnutie manipulačnej pevnosti. Po vyžíhaní nasledovalo spekanie na teplote 1400 °C po dobu 1 hodiny s rýchlosťou ohrevu 5 °C/min.

4.3. Meranie vlastností

Hustota bola meraná pomocou Archimedovej metódy podľa normy EN 623-2. Pre výpočet relatívnej hustoty boli použité hodnoty teoretickej hustoty 6,02 g/cm³ pre BTO, 8,64 g/cm³ pre Er₂O₃, 8,81 g/cm³ pre Dy₂O₃, 7,42 g/cm³ pre Eu₂O₃, 7,70 g/cm³ pre Tb₄O₇ a 7,13 g/cm³ pre CeO₂.

Fázová štruktúra vzoriek bola zistená pomocou rentgénovej difrakčnej analýzy na prístroji SmartLab (Rigaku, Japonsko).

Vzorky boli brúsené a leštené na prístroji TegraPol-25 (Struers, Dánsko). Po vyleštení nasledovalo meranie tvrdosti podľa Vickersa a indentačného modulu pružnosti s použitím záťažnej sily s veľkosťou 0,98 N (HV 0,1) a dobou výdrže 12 s na inštrumentovanom tvrdomeri ZHU0,2 (Zwick/Roell, Nemecko), pričom odpočet veľkosti vpichu a trhlín pre určenie indentačnej lomovej húževnatosti bol vykonaný na konfokálnom mikroskope LEXT OLS 3100 (Olympus, Japonsko). Každá vzorka bola pre stanovenie tvrdosti a indentačnej lomovej húževnatosti podrobená aspoň 20 meraniam.

Následne boli vzorky tepelne leptané na 100 °C pod teplotou spekania s dobou výdrže 5 minút a rýchlosťou ohrevu 20 °C/min pre účely skúmania mikroštruktúry pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu Lyra 3 (Tescan, Česká republika). Zo snímok mikroštruktúry bola zmeraná priemerná veľkosť zrna pomocou lineárnej priesečnikovej metódy, pričom každá vzorka sa hodnotila na 5 snímkach. Výsledky merania boli vynásobené korekčným koeficientom 1,56 [31].

Boli pripravená telesá s nominálnymi rozmermi 2 × 2,25 × 12 mm pre meranie trojbodovej ohybovej pevnosti spekaných vzoriek na prístroji Instron 8862 (Instron, USA) s vzdialenosťou podpôr 10 mm a rýchlosťou zaťažovania 0,5 mm/min. Bol použitý silomer Dynacell (Instron, USA) s maximálnou kapacitou 5 kN. Z dôvodu malého množstva vzoriek bolo robené iba jedno meranie pevnosti v ohybe.

5. Výsledky a diskusia

5.1. Relatívna hustota nespekaných keramik

Relatívna hustota nespekaných keramik je zobrazená v Obr. 6. Relatívna hustota nedopovanej vzorky BTO bola 44,7 %.

Pri BTO dopovanom Eu_2O_3 vykazovali vzorky klesajúci trend relatívnej hustoty s rastúcim obsahom dopantu. Relatívna hustota na vzorke 1Eu bola nameraná na 44,4 %, na vzorke 3Eu 43,4 % a na vzorke 5Eu 42,7 %.

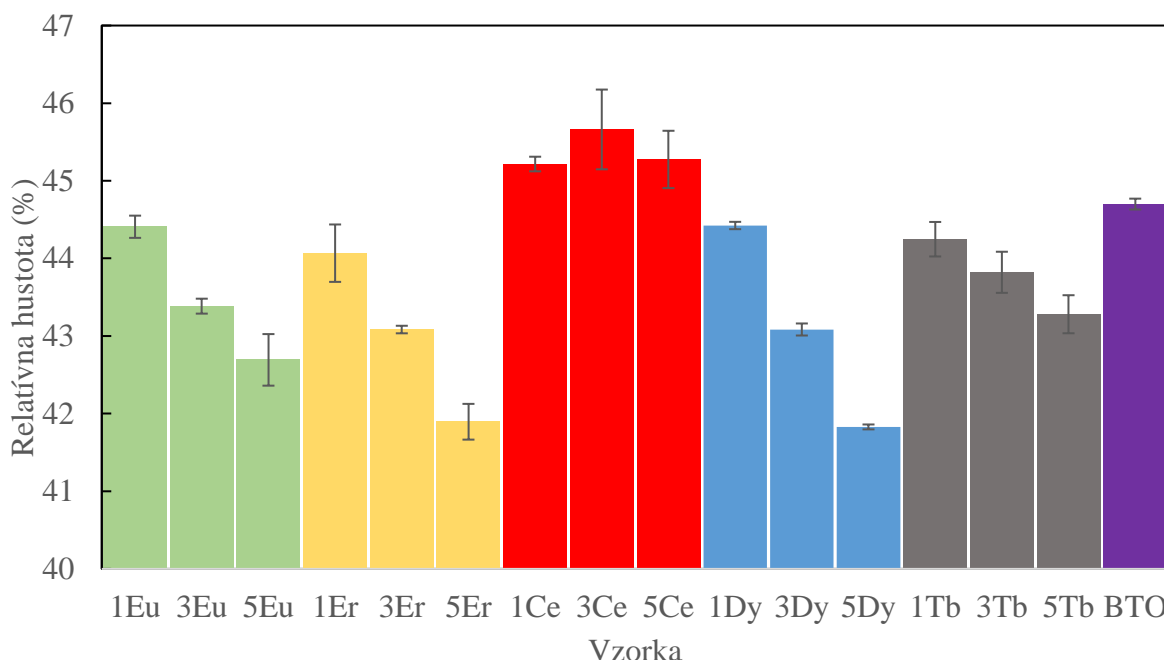
Vzorky dopované Er_2O_3 vykazovali taktiež klesajúci trend relatívnej hustoty s rastúcim obsahom dopantu. Na vzorke 1Er bola nameraná relatívna hustota 44,1 %, na vzorke 3Er 43,1 % a na vzorke 5Er 41,9 %.

Vzorky dopované CeO_2 dosahovali najvyššie hodnoty relatívnej hustoty spomedzi všetkých dopovaných vzoriek. Vzorka 1Ce, dosiahla relatívnu hustotu 45,2 %, nasledoval nárast na maximálnu hodnotu spomedzi všetkých vzoriek na vzorke 3Ce, a to 45,7 %, po ktorom nasledoval pokles na hodnotu 45,3 % pri vzorke 5Ce.

Vzorky dopované CeO_2 teda boli jediné, ktoré dosiahli vyššiu hodnotu relatívnej hustoty ako referenčná nedopovaná vzorka BTO. Vzorky dopované Dy_2O_3 vykazovali klesajúci trend relatívnej hustoty s rastúcim obsahom dopantu.

Vzorka 1Dy dosiahla relatívnu hustotu 44,4 %, v rámci klesajúceho trendu nasledovala vzorka 3Dy s hodnotou 43,1 % a ďalej vzorka 5Dy s hodnotou 41,8 %, čo bola najnižšia hodnota spomedzi všetkých vzoriek.

Vzorky dopované Tb_4O_7 vykazovali rovnako klesajúci trend relatívnej hustoty s rastúcim obsahom dopantu. Vzorka 1Tb dosiahla hodnotu relatívnej hustoty 44,3 %, nasledoval mierny pokles na hodnotu 43,8 % pri vzorke 3Tb, ktorý pokračoval pri vzorke 5Tb s hodnotou 43,3 %.



Obr. 6 Graf relatívnej hustoty nespekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu.

5.2. Relatívna hustota spekaných keramik

Relatívna hustota spekaných keramik je zobrazená na Obr. 7. Nameraná relatívna hustota na nedopovanej vzorke BTO bola 96,6 %. Dopované keramiky dosiahli vyššiu relatívnu hustotu ako BTO v prípade všetkých vzoriek dopovaných CeO_2 a taktiež pri vzorkách dopovaných 1 % Tb_4O_7 , ďalej 1 % Dy_2O_3 i 1 % Eu_2O_3 . Pri všetkých dopovaných keramikách, okrem vzoriek dopovaných CeO_2 bol zaznamenaný klesajúci trend relatívnej hustoty s rastúcim obsahom dopantov. Rast relatívnej hustoty s rastom obsahu CeO_2 bol zaznamenaný aj v literatúre [32, 33].

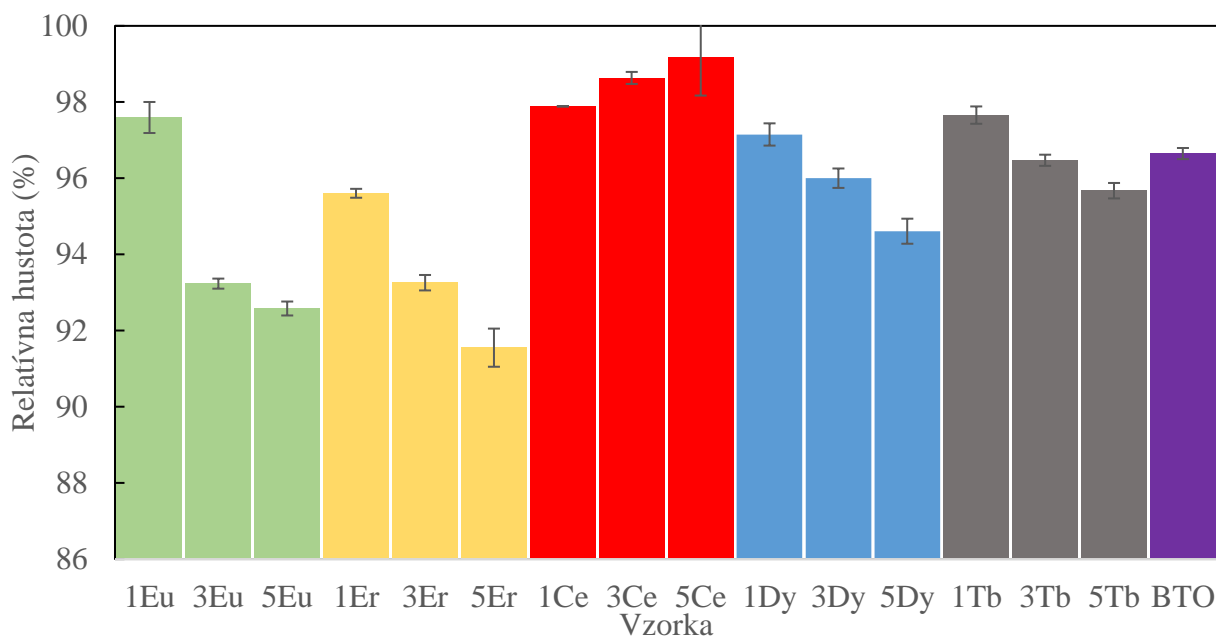
Pri BaTiO_3 dopovanom Eu_2O_3 bol zaznamenaný trend výrazného poklesu z vysokej hodnoty pri 1Eu na jednu z najnižších hodnôt pri vzorke 5Eu. Takýto vysoký pokles bol zaznamenaný aj v literatúre [33]. Vzorke 1Eu dosahovala relatívnu hustotu 97,5 %, vzorka 3Eu 93,2 % a vzorka 5Eu 92,6 %.

Vzorky dopované Er_2O_3 dosahovali nižšiu relatívnu hustotu ako BTO a tiež sa u nich objavil klesajúci trend relatívnej hustoty s rastúcim obsahom dopantu, pričom tieto vzorky dosahovali nízke hodnoty, vrátane najnižšej hodnoty spomedzi všetkých vzoriek pri vzorke 5Er. Vzorke 1Er dosiahla relatívnu hustotu 95,6 %, vzorka 3Er dosiahla 93,3 % a vzorka 5Eu dosiahla relatívnu hustotu iba 91,6 %, čo bola najnižšia hodnota spomedzi všetkých vzoriek.

Vzorky dopované CeO_2 dosahovali najvyššie hodnoty relatívnej hustoty spomedzi všetkých vzoriek, pričom i najnižšia hodnota z vzoriek tohto dopantu bola vyššia ako pri ostatných dopantoch. Bol zaznamenaný trend nárastu relatívnej hustoty s rastúcim množstvom dopantu. Vzorke 1Ce dosiahla relatívnu hustotu 97,9 %, vzorka 3Ce hodnotu 98,6 % a vzorka 5Ce hodnotu 99,2 %, čo bola najvyššia nameraná hodnota spomedzi všetkých vzoriek. Porovnateľné vysoké hodnoty u vzoriek dopovaných CeO_2 boli zaznamenané i v literatúre [33].

Vzorky dopované Dy_2O_3 vykazovali klesajúci trend relatívnej hustoty s rastúcim obsahom dopantu, pričom vo všeobecnosti dosahovali stredné hodnoty. Vzorke 1Dy ako jediná dosiahla vyššiu relatívnu hustotu ako referenčná vzorka BTO. Vzorke 1Dy dosiahla relatívnu hustotu 97,1 %, na vzorka 3Dy bola nameraná relatívna hustota 96,0 % a na vzorke 5Dy hodnota 94,6 %. Klesajúci trend relatívnej hustoty s výrazným prepadom hodnôt pri vzorkách BaTiO_3 dopovaných Dy_2O_3 bol tiež zaznamenaný v literatúre [33].

Vzorky dopované Tb_4O_7 vykazovali klesajúci trend relatívnej hustoty s rastom obsahu dopantu, napriek tomu dosahovali vysoké hodnoty. Klesajúci trend pri BaTiO_3 dopovanom Tb_4O_7 bol menej výrazný ako pri ostatných vzorkách s klesajúcim trendom. Vzorke 1Tb ako jediná dosiahla vyššiu relatívnu hustotu ako referenčná vzorka BTO. Vzorke 1Tb dosiahla hodnotu relatívnej hustoty 97,7 %, na vzorke bola 3Tb nameraná relatívna hustota 96,5 % a na vzorke 5Tb dosiahla hodnotu 95,7 %. Porovnateľné hodnoty relatívnej hustoty a taktiež klesajúci trend s rastúcim obsahom Tb_4O_7 bol zaznamenaný aj v literatúre [33].

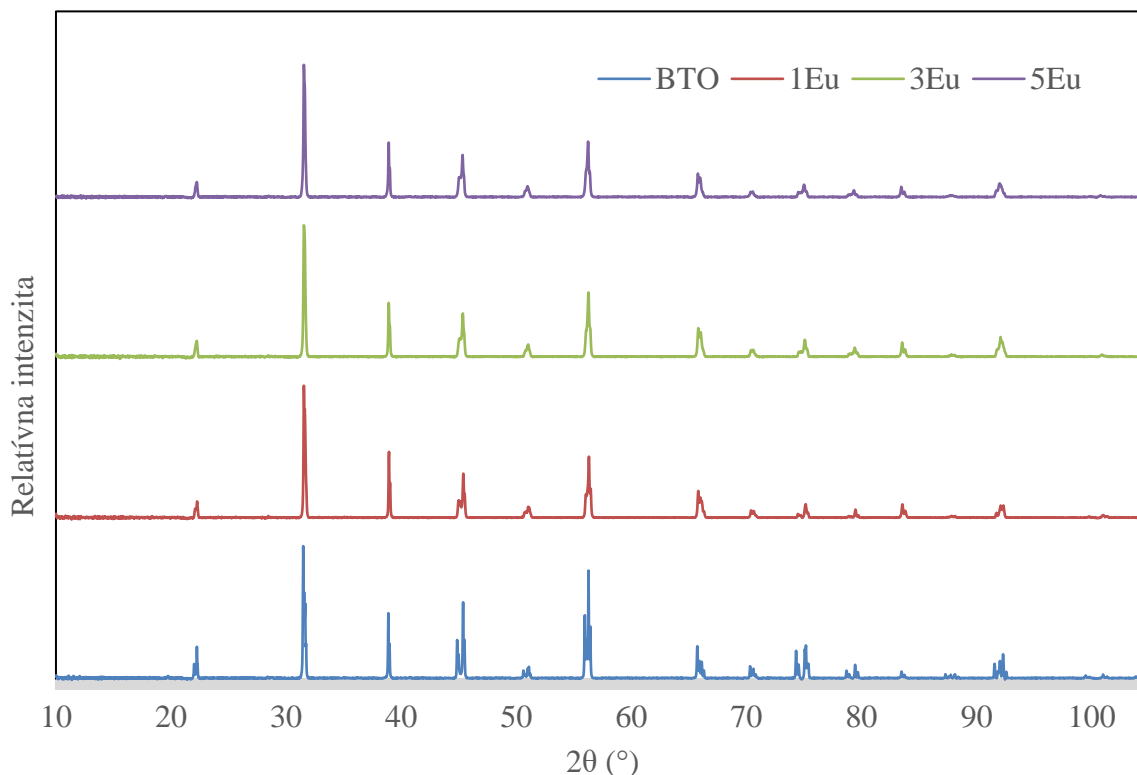


Obr. 7 Graf relatívnej hustoty spekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu

5.3. Rentgénová difrakčná analýza

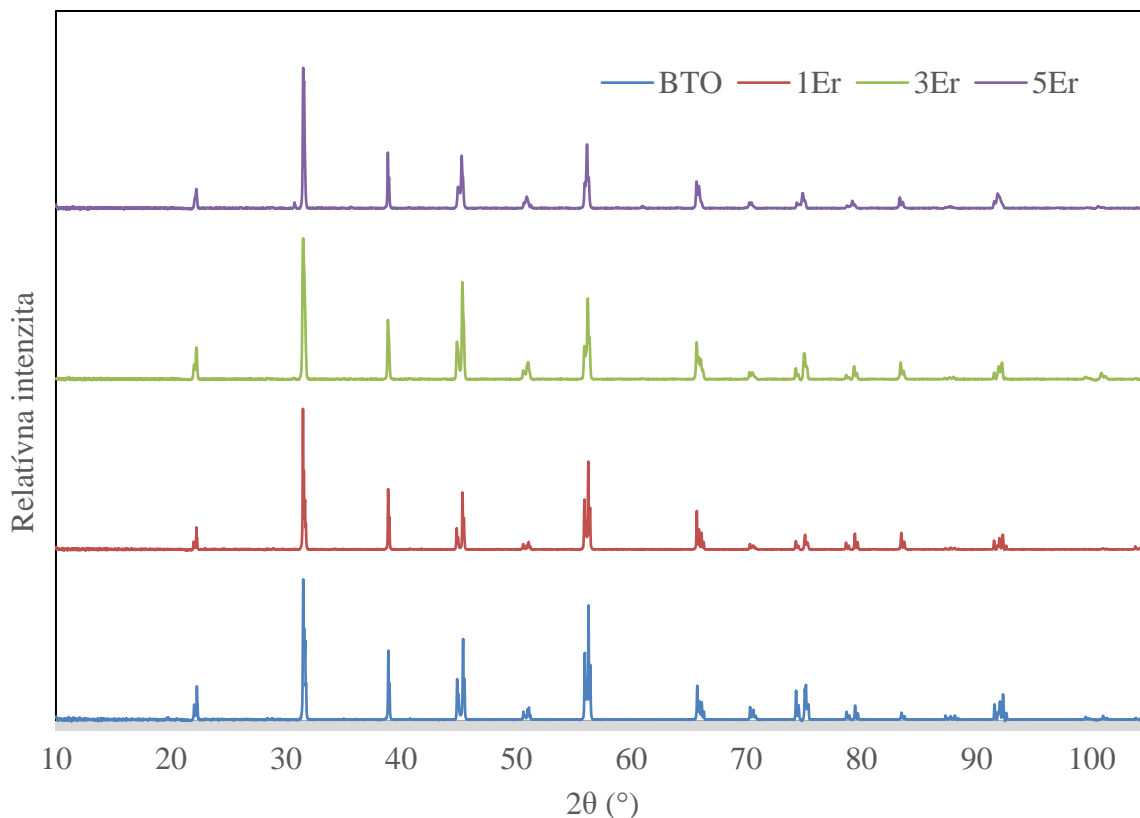
Na určenie fázového zloženia a kryštalografických vlastností spekaných vzoriek bola použitá rentgénová difrakčná analýza. Veľkosti mriežkových parametrov a ich pomery pre vzorku BTO je $c/a = 1,0107$, čo značí tetragonálnu štruktúru a korešponduje s hodnotami z literatúry [33, 34, 35]. Vzorka BTO ďalej neobsahovala žiadnu sekundárnu fázu.

Na Obr. 8 sú zobrazené difraktogramy nedopovanej referenčnej vzorky BTO a vzoriek BaTiO_3 dopovaných Eu_2O_3 . Vo vzorkách nebola zaznamenaná iná, ako tetragonálna fáza, takže všetky ióny Eu^{3+} boli súčasťou perovskitovej štruktúry a tetragonalita dopovaných vzoriek tiež bola výrazne nižšia ako pri vzorke BTO, čo korešponduje s literatúrou [33, 36]. Vo všetkých difraktogramoch sú prítomné piky reprezentujúce tetragonálne BaTiO_3 . Pomery mriežkových parametrov sú pre vzorku 1Eu je $c/a = 1,0079$, pre vzorku 3Eu je $c/a = 1,0062$ a pre vzorku 5Eu je $c/a = 1,0060$, takže tetragonalita s rastúcim množstvom dopantu klesala, pričom v literatúre bol zaznamenaný nárast medzi vzorkami dopovanými 3 % a 5 % Eu_2O_3 [33]. Objem kryštálovej bunky bol pri vzorkách 1Eu a 3Eu menší ako pri referenčnej vzorke BTO, avšak vzorka 5Eu mala väčší objem, čo sa zhoduje s literatúrou [33].



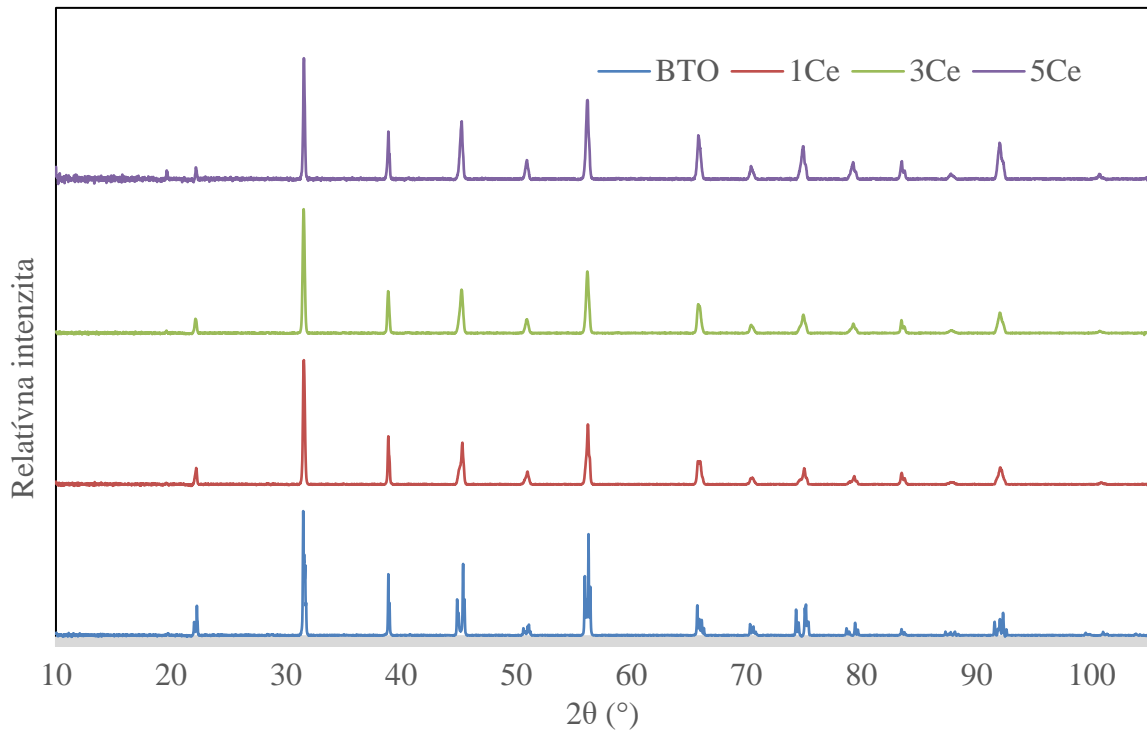
Obr. 8 Difraktogramy BTO, 1Eu, 3Eu, 5Eu.

Na Obr. 9 sú zobrazené difraktogramy referenčnej vzorky BTO a vzoriek dopovaných Er_2O_3 . Pomery mriežkových parametrov sú pre vzorku 1Er $c/a = 1,0108$, pre vzorku 3Er $c/a = 1,0096$ a pre vzorku 5Er $c/a = 1,0063$, takže tetragonalita sa s rastúcim obsahom dopantu znižovala, avšak pri vzorke 1Er bola mierne vyššia ako pri vzorke BTO, pričom v literatúre boli hodnoty tetragonality vzoriek dopovaných Er_2O_3 nižšie ako pri BTO, avšak pokles tetragonality s rastúcim množstvom dopantu korešponduje s literatúrou [33]. S rastúcim množstvom dopantu rástol objem kryštalickej bunky, čo korešponduje s literatúrou [33, 15, 37]. Pri vzorkách 3Er a 5Er bola zaznamenaná sekundárna fáza so zložením $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, čo korešponduje s literatúrou [33, 37, 15]. Táto sekundárna fáza má kubickú mriežku a v prípade vzorky 3Er je jej obsah 9,0 %, v prípade vzorky 5Er 2,9 % obsahu.



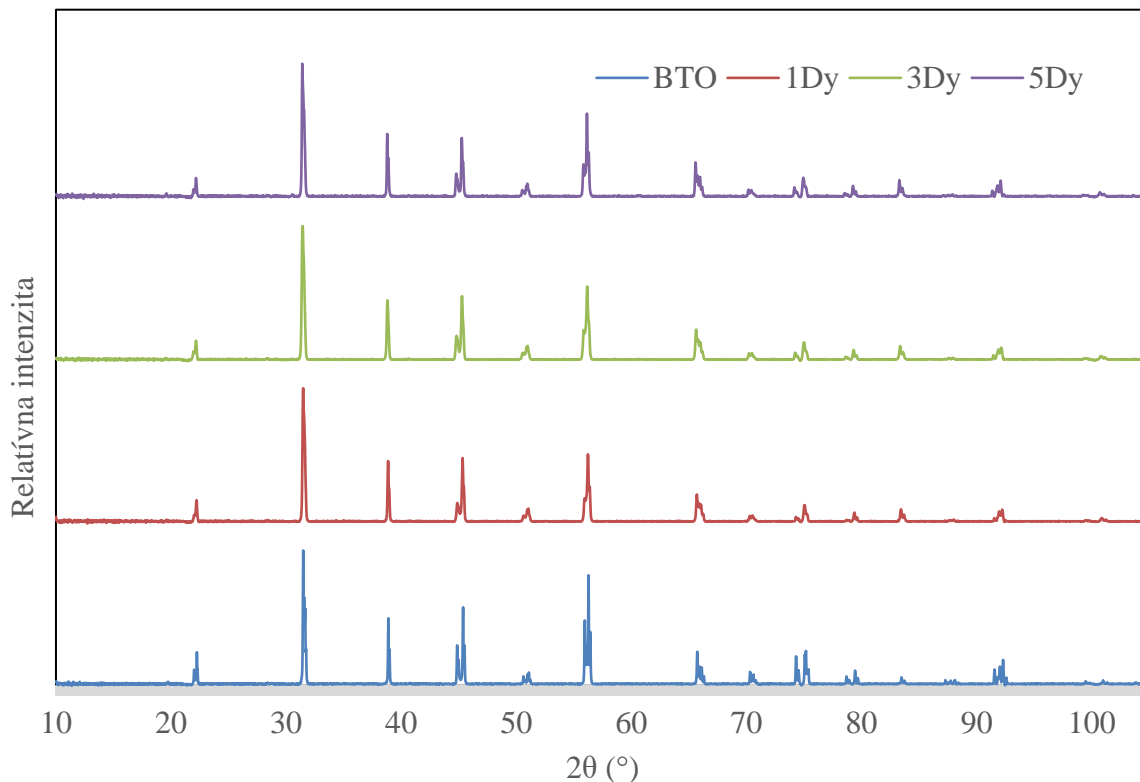
Obr. 9 Difraktogramy BTO, 1Er, 3Er, 5Er.

Na Obr. 10 sú zobrazené difraktogramy referenčnej vzorky BTO a vzoriek dopovaných CeO_2 . Pomery mriežkových parametrov sú pre vzorku 1Ce $c/a = 1,0056$, pre vzorku 3Ce $c/a = 1,0004$ a pre vzorku 5Ce $c/a = 1,0000$, čo už značí kubickú štruktúru. Rozsiahle znižovanie tetragonality v prípade tohto dopantu a tiež prítomnosť kubickej fázy bol zaznamenaný v literatúre [33, 32]. Výrazné zníženie tetragonality by mohlo indikovať s jemnozrnnou štruktúrou, keďže tetragonalita klesá so znižujúcou sa veľkosťou zrna [38, 39]. Tento jav bude ďalej diskutované v kapitole zabývajúca sa mikroštruktúrou. Kryštalické bunky dopovaných vzoriek mali menší objem ako bunka vzorky BTO, pričom v literatúre bola bunka BTO a vzorky dopovanej 5 % CeO_2 rovnako veľká [33]. Pri žiadnej zo vzoriek nebola detekovaná sekundárna fáza.



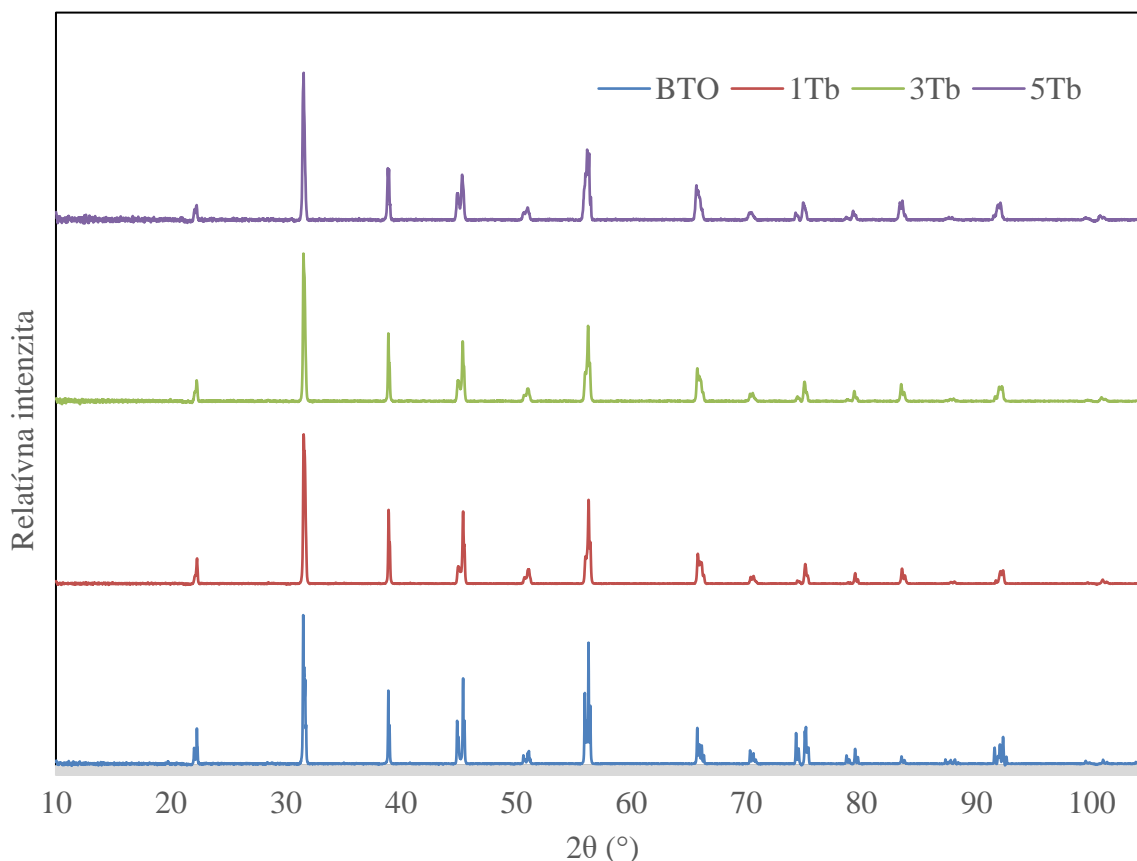
Obr. 10 Difraktogramy BTO, 1Ce, 3Ce, 5Ce.

Na Obr. 11 sú zobrazené difraktogramy referenčnej vzorky BTO a vzoriek dopovaných Dy_2O_3 . Pomery mriežkových parametrov sú pre vzorku 1Dy $c/a = 1,0095$, pre vzorku 3Dy $c/a = 1,0098$ a pre vzorku 5Dy $c/a = 1,0100$, takže sa tetragonalita s rastúcim obsahom dopantu zvyšovala, čo je opačne ako uvedené v literatúre, avšak rozdiely hodnôt sú malé [33]. Objem kubických buniek s rastúcim množstvom dopantu rástol, čo korešponduje s literatúrou [33]. Pri vzorke 5Dy bola zaznamenaná sekundárna fáza $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ s kubickou štruktúrou a obsahom 18 %, pričom nebola zaznamenaná v literatúre [33], avšak pri vyšších množstvách dopantu sa vyskytuje [40], čo mohlo v našom prípade byť spôsobené nedokonalým rozpustením dopantu.



Obr. 11 Difraktogramy BTO, 1Dy, 3Dy, 5Dy.

Na Obr. 12 sú zobrazené difraktogramy referenčnej vzorky BTO a vzoriek dopovaných Tb_4O_7 . Pomery mriežkových parametrov sú pre vzorku 1Tb $c/a = 1,0085$, pre vzorku 3Tb $c/a = 1,0082$ a pre vzorku 5Tb $c/a = 1,0086$, takže tetragonalita bola u všetkých vzoriek takmer rovnaká, pričom v literatúre bol zaznamenaný rastúci trend [33]. Objem kryštalickej bunky rástol s rastúcim podielom dopantu, zhodne s literatúrou [33]. Pri žiadnej vzorke nebola zaznamenaná sekundárna fáza, čo súhlasí s literatúrou [33].



Obr. 12 Difraktogramy BTO, 1Tb, 3Tb, 5Tb.

5.4. Veľkosť zrna

Priemerná veľkosť zrna spekaných vzoriek je zobrazená na grafe na Obr. 13. Na referenčnej nedopovanej vzorke BTO bola nameraná priemerná veľkosť zrna 87,6 μm , čo bola hodnota o 1 rád väčšia ako ostatné vzorky (okrem 1Er). Nadmerné hrubnutie zŕn BTO po spekanie bolo zaznamenané aj v literatúre [33; 41].

Pri vzorkách dopovaných Eu_2O_3 bol s rastúcim množstvom dopantu zaznamenaný najskôr mierny pokles a následne nárast priemernej veľkosti zrna. dosiahla vzorka 1Eu priemernú veľkosť zrna 0,54 μm , nasledoval mierny pokles pri 3Eu s priemernou veľkosťou zrna 0,45 μm . Vzorka 5Eu vykazovala takmer dvojnásobný nárast veľkosti zrna oproti vzorkám 1Eu a 3Eu s nameranou hodnotou 0,94 μm . Podobný trend výraznejšieho rastu bol zaznamenaný v literatúre [33].

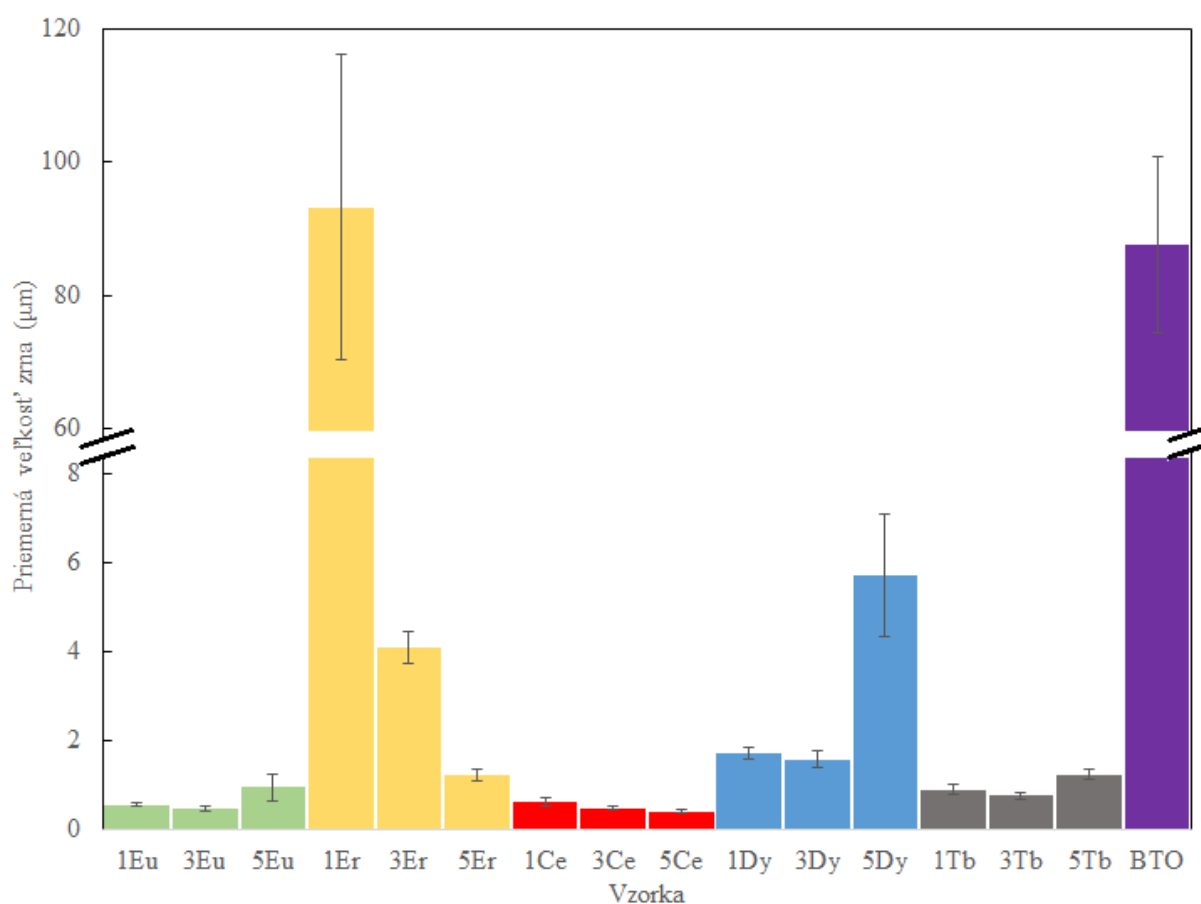
Vzorky dopované Er_2O_3 mali vo všeobecnosti vysoké hodnoty priemerných veľkostí zŕn. Vzorka 1Er dosiahla najvyššiu priemernú veľkosť zrna spomedzi všetkých dopovaných vzoriek, po čom nasledoval veľmi výrazný prepád pri vzorke 3Er a pokračoval pri vzorke 5Er, čo mohlo byť spôsobené prítomnosťou vysokého podielu sekundárnej fázy. Vzorka 1Er dosiahla veľkosť zrna 93,1 μm , vzorka 3Er dosiahla hodnotu 4,1 μm a vzorka 5Er dosiahla hodnotu 1,2 μm . Veľkosť zrna podobná vzorke 3Er bola zaznamenaná aj v literatúre [14], pričom nebol zaznamenaný pokles veľkosti zrna s rastúcim množstvom dopantu.

Vzorky dopované CeO_2 dosahovali najnižšie hodnoty priemernej veľkosti zrna spomedzi všetkých vzoriek a s rastúcim obsahom dopantu sa priemerná veľkosť zrna

zmenšovala. Vzorka 5Ce dosiahla hodnotu priemernej veľkosti zrna 0,39 μm , čo je najnižšia hodnota spomedzi všetkých dopovaných vzoriek. Vzorka 1Ce dosiahla hodnotu veľkosti zrna 0,61 μm , vzorka 3Ce dosiahla hodnotu 0,46 μm a vzorka 5Ce dosiahla hodnotu 0,39 μm . Tieto výsledky súhlasia s literatúrou [33], avšak sú v rozpore s [12], kde bol zaznamenaný výrazný rast zrna s rastom množstva dopantu. Nízka veľkosť zrna mohla byť spôsobená prítomnosťou sekundárnej fázy.

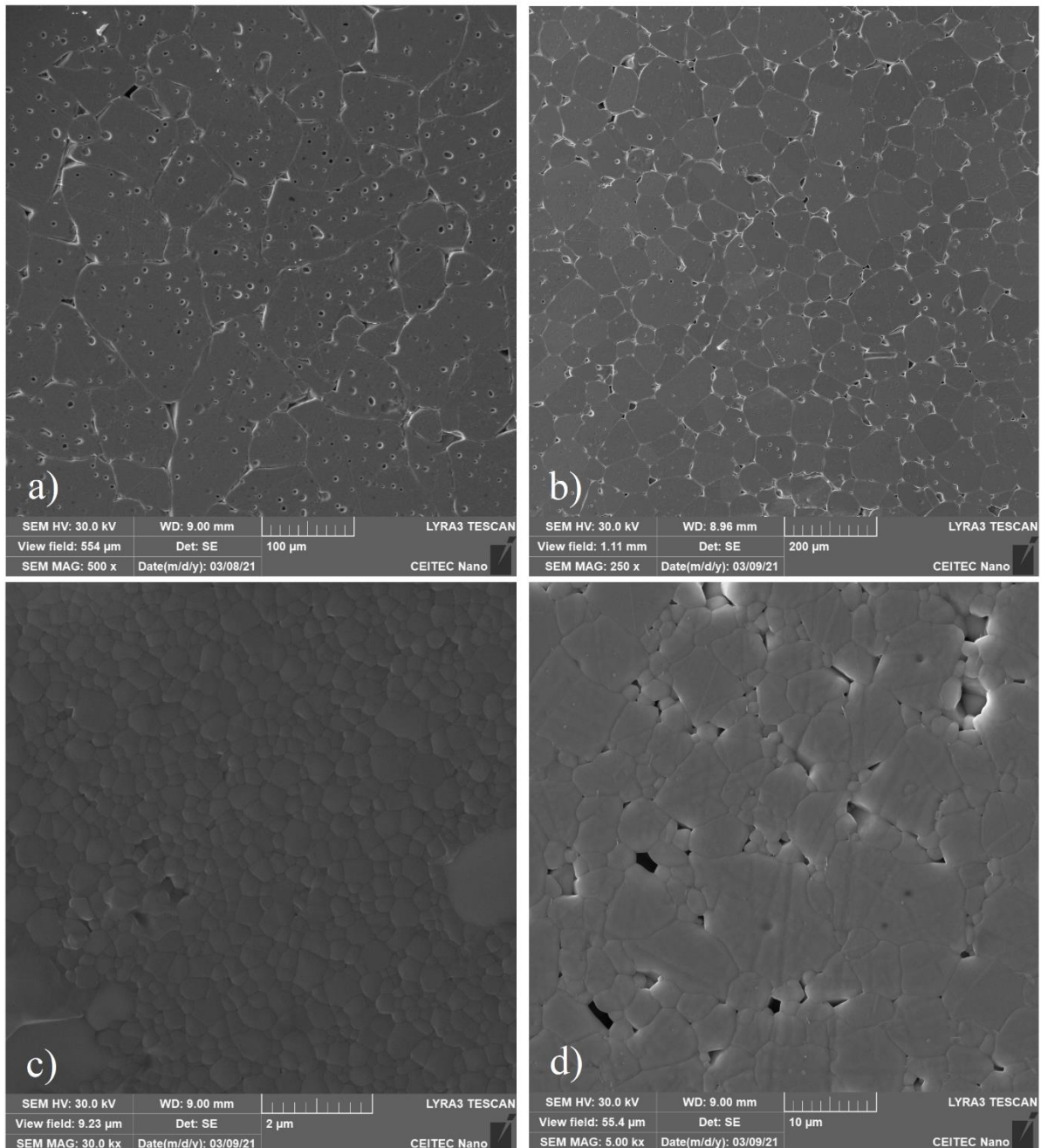
Vzorky dopované Dy_2O_3 vykazovali vo všeobecnosti väčšiu hodnotu veľkosti zrna oproti vzorkám s ostatnými dopantami a tiež vykazovali trend mierneho poklesu pri vzorke 3Dy a následnému výraznému rastu pri vzorke 5Dy. Vzorka 1Dy dosahovala hodnotu veľkosti zrna 1,7 μm , vzorka 3Dy dosiahla hodnotu 1,6 μm a vzorka 5Dy dosiahla hodnotu 5,7 μm . čo mohlo byť spôsobené zvýšením mobility hraníc zŕn pri vysokom obsahu dopantu. Hodnoty podobné vzorke 5Dy boli zaznamenané v literatúre [33].

Vzorky dopované Tb_4O_7 dosiahli stredné hodnoty priemernej veľkosti zrna a vykazovali mierny trend poklesu pri vzorke 3Tb a následného nárastu. Na vzorke 1Tb bola nameraná hodnota veľkosti zrna 0,9 μm , na vzorke 3Tb hodnota 0,7 μm a pri vzorke 5Tb hodnota 1,2 μm . Rast zrna mohol byť spôsobený zvýšením mobility hraníc zŕn pri väčšom obsahu dopantu. Podobné správanie bolo zaznamenané v literatúre [33].



Obr. 13 Graf priemernej veľkosti zrna spekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu

Na Obr. 14 sú ukázané vybrané mikroštruktúry vzoriek. Na vzorkách BTO a 1Er došlo k výraznému hrubnutiu zrna, čo značí aj veľké množstvo pórov vo vnútri zrn a pozostatky pôvodných hraníc zrn. Na vzorke 5Ce, ktorá vykazovala najnižšiu veľkosť zrna spomedzi všetkých vzoriek, sa občas vyskytujú zhrubnuté zrná. Na vzorke 5Dy, na ktorej bolo pozorované zhrubnutie zrna oproti vzorkám 1Dy a 3Dy, je možné vidieť veľké množstvo pórov, čo mohlo byť spôsobené veľmi nízkou relatívnou hustotou pred spekaním. Vzorka 5Dy taktiež obsahovala sekundárnu fázu, ktorá mohla byť príčinou týchto problémov.



Obr. 14 SEM fotografie vybraných vzoriek: a) 1Er, b)BTO, c)5Ce, d) 5Dy.

5.5. Tvrdosť

Tvrdosť spekaných keramických vzoriek je zobrazená na Obr. 15. Na referenčnej vzorke BTO bola nameraná najmenšia tvrdosť v hodnote 6,09 GPa, čo je viac približne o 1 GPa ako hodnota nameraná v literatúre [33], avšak boli zaznamenané aj vyššie hodnoty, a to až 7,1 GPa pri dvojstupňovom spekaní [42]. Nízke hodnoty tvrdosti súvisia s veľmi vysokou hodnotou veľkosti zrna. Taktiež z týchto dát vyplýva, že dopovanie dopantami použitými v tejto práci má priaznivý vplyv na tvrdosť, čo bolo zaznamenané aj v literatúre [33].

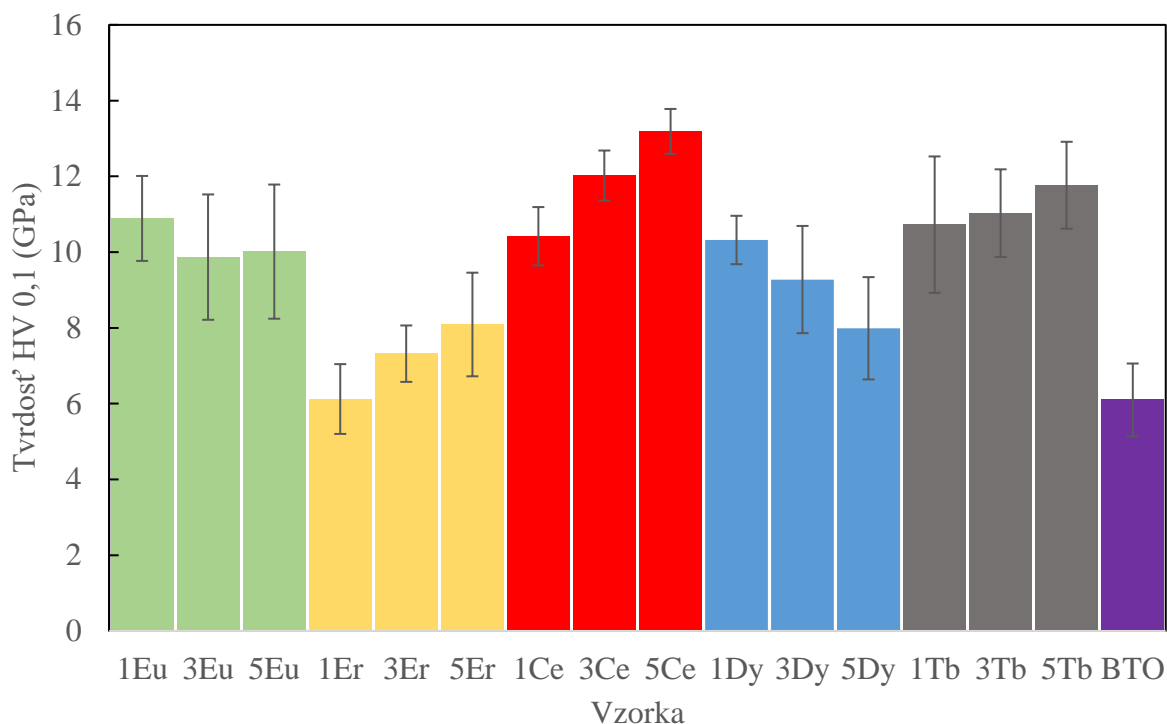
Pri vzorkách BaTiO₃ dopovaných Eu₂O₃ boli dosiahnuté takmer dvojnásobné hodnoty tvrdosti oproti referenčnej vzorke BTO. So zvyšujúcim sa obsahom dopantu nasledoval pokles a následne mierny nárast tvrdosti. Vzorka 1Eu dosiahla hodnotu tvrdosti 10,89 GPa, vzorka 3Eu dosiahla hodnotu 9,87 GPa a vzorka 5Eu hodnotu 10,01 GPa. V literatúre boli zaznamenané hodnoty s podobným trendom poklesu a následného rastu s rastúcim množstvom dopantu, avšak namerané hodnoty tvrdosti vykazovali nižšie hodnoty [33]. Tvrdosť bola ovplyvnená veľkosťou zrna.

Vzorky dopované Er₂O₃ vo všeobecnosti dosahovali nižšie hodnoty tvrdosti, pričom so zvyšujúcim množstvom dopantu bol zaznamenaný rast hodnôt tvrdosti. Vzorka 1Er dosiahla tvrdosť 6,12 GPa, vzorka 3Er dosiahla hodnotu 7,32 GPa a vzorka 5Er dosiahla tvrdosť 8,09 GPa. Podobný trend nárastu tvrdosti s rastúcim obsahom dopantu, avšak s nižšími hodnotami bol zaznamenaný v literatúre [33]. Rastúci trend tvrdosti koreluje s klesajúcim trendom veľkosti zrna.

Vzorky BaTiO₃ dopované CeO₂ dosahovali vysoké hodnoty tvrdosti, pričom vzorky 3Ce a 5Ce dosiahli dve najvyššie hodnoty tvrdosti. Zároveň bola dosiahnutá viac ako dvojnásobná hodnota tvrdosti oproti referenčnej vzorke BTO. Bol zaznamenaný rastúci trend tvrdosti s rastúcim množstvom dopantu. Vzorka 1Ce dosiahla tvrdosť 10,42 GPa, vzorka 3Ce dosiahla hodnotu 12,02 GPa a 5Ce dosiahla tvrdosť 13,19 GPa. Rastúci charakter tvrdosti s rastúcim množstvom dopantu a vysoké hodnoty tvrdosti boli pri dopovaní CeO₂ zaznamenané aj v literatúre, avšak v tejto práci boli zaznamenané vyššie hodnoty tvrdosti [33]. Vysoké tvrdosti korelujú s jemným zrnom a taktiež nárast tvrdosti koreluje s poklesom veľkosti zrna.

Vzorky dopované Dy₂O₃ vykazovali klesajúci trend tvrdosti s rastúcim obsahom dopantu a vo všeobecnosti dosahovali stredné hodnoty. Vzorka 1Dy dosiahla tvrdosť 10,32 GPa, vzorka 3Dy dosiahla hodnotu 9,28 GPa a vzorka 5Dy dosiahla tvrdosť 7,99 GPa. V literatúre bol zaznamenaný opačný trend, t.j. rastúca tvrdosť s rastúcim obsahom dopantu, avšak v tejto práci boli dosiahnuté výrazne vyššie tvrdosti, pričom aj vzorka 5Dy s najmenšou tvrdosťou mala vyššiu tvrdosť ako vzorka dopovaná Dy₂O₃ s najvyššou tvrdosťou uvedená v literatúre [33]. Pokles tvrdosti s rastúcim množstvom dopantu bol spôsobený hrubnutím zrna.

Vzorky dopované Tb₄O₇ vykazovali rastúci trend tvrdosti s rastúcim množstvom dopantu a vo všeobecnosti dosahovali vysoké hodnoty. Vzorka 1Tb dosiahla tvrdosť 10,73 GPa, vzorka 3Tb dosiahla hodnotu 11,03 GPa a pri vzorke 5Tb bola nameraná tvrdosť 11,77 GPa. V literatúre bol pri tomto dopante zaznamenaný iný trend tvrdosti vzhľadom na obsah dopantu, avšak boli zaznamenané aj výrazne nižšie hodnoty tvrdosti [33]. Vysoké hodnoty tvrdosti korelovali s nízkou priemernou veľkosťou zrna.



Obr. 15 Graf tvrdosti spekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu.

5.6. Indentačný modul pružnosti

Indentačný modul pružnosti spekaných vzoriek je zobrazený na Obr. 18. Všeobecne je možné konštatovať, že indentačný modul pružnosti všetkých dopovaných vzoriek bol vyšší ako bola hodnota čistého BTO, pričom vzorka BTO dosiahla hodnoty 146 GPa.

Pri BTO dopovanom Eu_2O_3 vykazovali vzorky mierne rastúci trend modulu pružnosti s rastúcim množstvom dopantu a tiež dosahovali vysoké absolútne hodnoty modulu pružnosti. Indentačný modul pružnosti na vzorke 1Eu bol 181 GPa, na vzorke 3Eu bola nameraná hodnota 183 GPa a na vzorke 5Eu došlo k miernemu nárastu na 184 GPa.

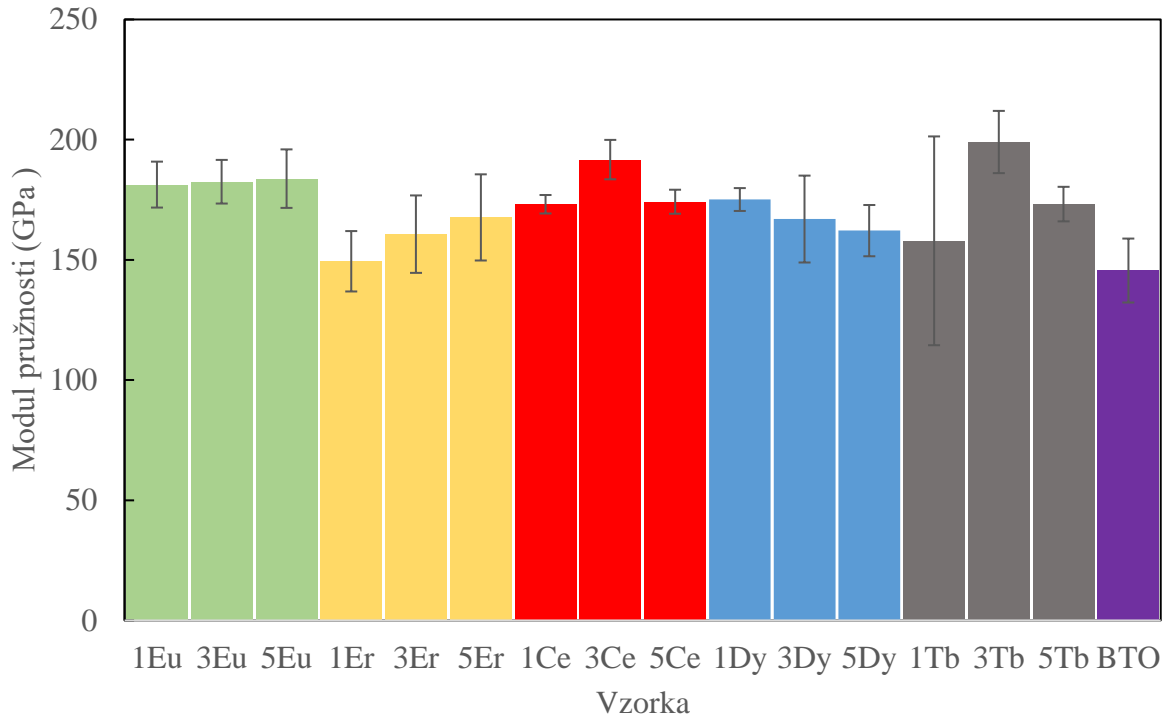
Vzorky dopované Er_2O_3 vykazovali vo všeobecnosti nižšie hodnoty modulu pružnosti, ktorý s rastúcim množstvom dopantu mierne rástol. Na vzorke 1Er bol nameraný modul pružnosti 149 GPa, nasledoval mierny nárast pri vzorke 3Er s hodnotou 161 GPa a rast pokračoval na vzorke 5Er s hodnotou 168 GPa.

Vzorky dopované CeO_2 vo všeobecnosti dosahovali vysoké hodnoty modulu pružnosti. Najvyššia hodnota bola dosiahnutá pri vzorke 3Ce, pričom vzorky 1Ce a 5Ce dosiahli podobné, avšak výrazne nižšie hodnoty. Na vzorke 1Ce bol nameraný modul pružnosti s hodnotou 173 GPa po ktorom hodnota rástla pri vzorke 3Ce na 192 GPa a nasledoval pokles pri vzorke 5Ce s hodnotou 174 GPa.

Vzorky dopované Dy_2O_3 vykazovali stredné hodnoty modulu pružnosti, pričom trend bol mierne klesajúci s rastúcim množstvom dopantu. Na vzorke 1Dy bol nameraný modul pružnosti s hodnotou 175 GPa nasledoval klesajúci trend pri vzorke 3Dy s hodnotou 167 GPa a trend pokračoval na vzorke 5Dy s hodnotou 162 GPa.

Na vzorkách dopovaných Tb_4O_7 bol nameraný veľký rozdiel hodnôt modulu pružnosti v závislosti na množstve dopantu, pričom bol zaznamenaný trend nárastu a následného poklesu. Vzorka 3Tb dosahuje najvyššiu hodnotu spomedzi všetkých vzoriek, pričom

hodnota na vzorke 1Tb patrí k najnižším. Na vzorke 1Tb bol nameraný modul pružnosti s hodnotou 158 GPa, avšak na tejto vzorke bol zaznamenaný veľký rozptyl dát. Vzorka 3Tb dosiahla hodnotu modulu pružnosti 199 GPa a vzorka 5Tb dosiahla hodnotu 173 GPa.



Obr. 18 Modul pružnosti spekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu.

5.7. Indentačná lomová húževnatosť

Indentačná lomová húževnatosť spekaných dopovaných vzoriek je zobrazená na grafe na Obr. 16. Na referenčnej nedopovanej vzorke BTO bola nameraná lomová húževnatosť $0,62 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, čo je hodnota výrazne nižšia, ako hodnota z literatúry, kde boli do jemnozrnnej keramiky zámerné pridávané hrubé častice z dôvodu zhúževnatenia [43], v inej práci boli zaznamenané podobné výsledky, a to v rozsahu $0,56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ až $0,62 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [42]. Všetky dopované vzorky, okrem vzorky 1Er, dosiahli vyššiu hodnotu lomovej húževnatosti ako referenčná vzorka BTO.

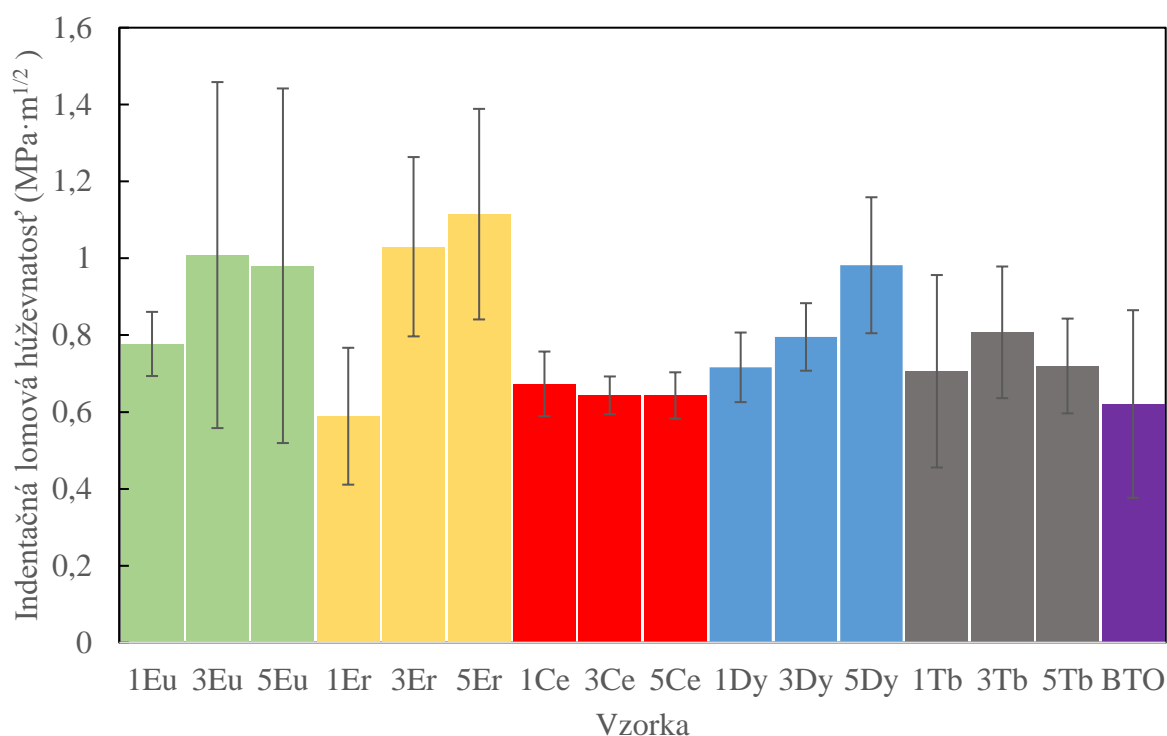
Pri vzorkách BaTiO_3 dopovaných Eu_2O_3 boli namerané vo všeobecnosti vyššie hodnoty lomovej húževnatosti vzhľadom a so zvyšujúcim sa množstvom dopantu bol zaznamenaný nárast a následne mierny pokles, avšak pri týchto vzorkách bola zaznamenaná veľká smerodajná odchýlka. Vzorka 1Eu dosiahla hodnotu $0,77 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, vzorka 3Eu dosiahla hodnotu $1,01 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a vzorka 5Eu dosiahla hodnotu lomovej húževnatosti $0,98 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Vzorky dopované Er_2O_3 vykazovali nárast lomovej húževnatosti s rastúcim množstvom dopantu a tiež dosahovali najvyššie hodnoty, avšak bola zaznamenaná veľká smerodajná odchýlka. Na vzorke 5Er bola nameraná najvyššia hodnota spomedzi všetkých vzoriek, pričom vzorka 1Er dosiahla najnižšiu hodnotu, čo mohlo byť spôsobené veľkým množstvom defektov v materiály. Vzorka 1Er dosiahla lomovú húževnatosť $0,59 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, vzorka 3Er dosiahla hodnotu $1,03 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a vzorka 5Er dosiahla hodnotu $1,12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Vzorky BaTiO₃ dopované CeO₂ dosahovali vo všeobecnosti nižšie hodnoty lomovej húževnatosti a vykazovali klesajúci trend lomovej húževnatosti s rastúcim obsahom dopantu. Vzorka 1Ce dosiahla hodnotu 0,67 MPa·m^{1/2}, vzorka 3Ce dosiahla hodnotu 0,64 MPa·m^{1/2} a vzorka 5Ce dosiahla hodnotu lomovej húževnatosti 0,63 MPa·m^{1/2}, čo je hodnota iba mierne vyššia ako hodnota nameraná na referenčnej vzorke BTO. Nízke hodnoty lomovej húževnatosti mohli byť spôsobené jemnozrnnou štruktúrou.

Vzorky dopované Dy₂O₃ vykazovali rastúci trend lomovej húževnatosti s rastúcim obsahom dopantu a vo všeobecnosti dosahovali vyššie hodnoty. Vzorka 1Dy dosiahla hodnotu 0,72 MPa·m^{1/2}, vzorka 3Dy dosiahla hodnotu 0,80 MPa·m^{1/2} a vzorka 5Dy dosiahla hodnotou 0,98 MPa·m^{1/2}.

Vzorky dopované Tb₄O₇ dosahovali vo všeobecnosti nižšie hodnoty lomovej húževnatosti a vykazovali trend nárastu na následného poklesu so zvyšujúcim sa množstvom dopantu. Vzorka 1Tb dosiahla hodnotu 0,71 MPa·m^{1/2}, vzorka 3Tb dosiahla hodnotu 0,81 MPa·m^{1/2} a vzorka 5Tb dosiahla hodnotu lomovej húževnatosti 0,72 MPa·m^{1/2}. Nízke hodnoty mohli byť spôsobené jemnozrnnou štruktúrou.



Obr. 16 Graf indentačnej lomovej húževnatosti v závislosti na druhu a obsahu dopantu.

5.8. Pevnosť v ohybe

Pevnosť v ohybe spekaných vzoriek je zobrazená na grafe na Obr. 17. Skúšky pevnosti v ohybe boli vykonané iba na jednej vzorke z každého druhu a obsahu dopantu, takže je potrebný ďalší výskum v tejto oblasti. Na referenčnej vzorke BTO bola nameraná pevnosť v ohybe 62,0 MPa, pričom v literatúre pri vzorkách BTO spracovávaných metódou jednoosého lisovania za zvýšených teplôt boli za izbových teplôt namerané hodnoty ohybovej pevnosti až 124 MPa [44], pri ktorých mohol byť obmedzený nadmerný rast zrna.

Pri všetkých dopovaných vzorkách sa vyskytoval trend, pri ktorom pevnosť v ohybe pri 1% dopovanej vzorke bola nižšia, následne narástla na maximum pri 3% dopovanej vzorke, po čom nasledoval pokles na nižšiu hodnotu pri 5% dopovanej vzorke.

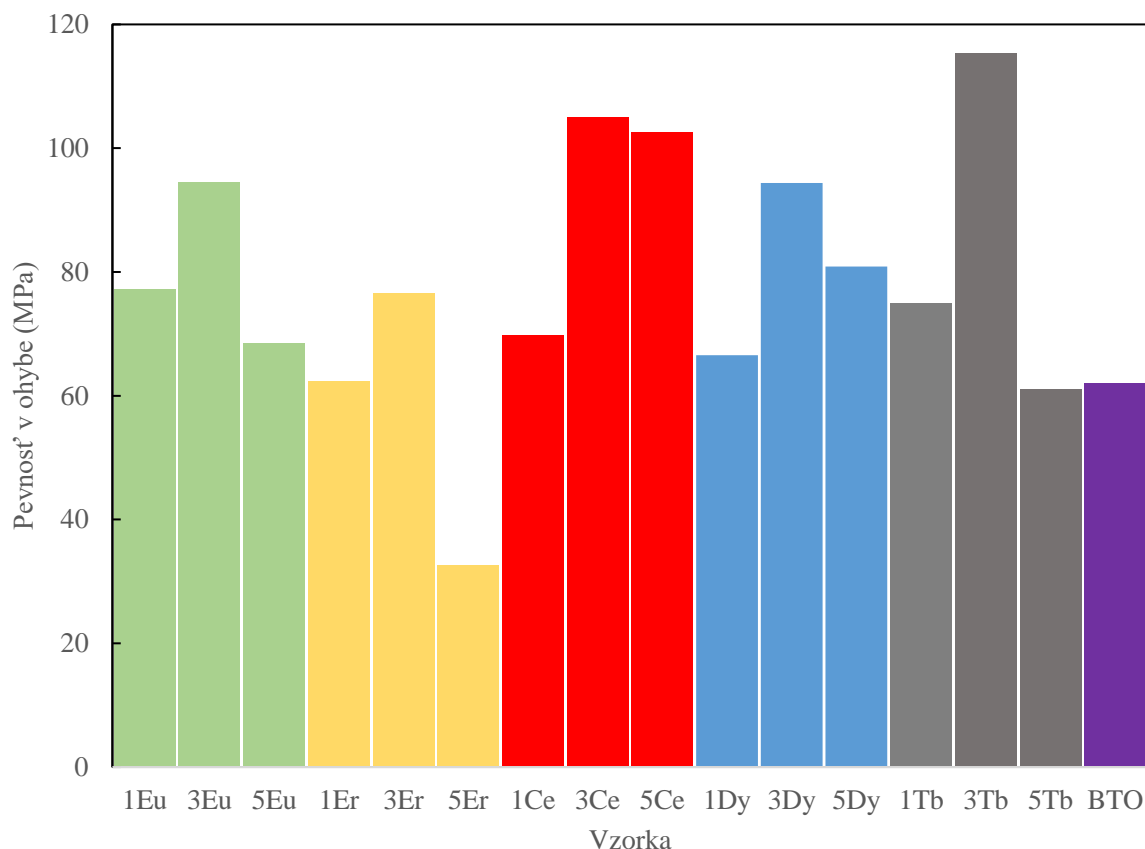
Pri vzorkách BaTiO₃ dopovaných Eu₂O₃ boli namerané stredné hodnoty pevnosti. Vzorka 1Eu dosiahla hodnotu 77,2 MPa, vzorka 3Eu dosiahla hodnotu 94,4 MPa a vzorka 5Eu dosiahla hodnotu pevnosti v ohybe 68,5 MPa pri vzorke 5Eu.

Vzorky dopované Er₂O₃ vo všeobecnosti dosiahli nižšie hodnoty pevnosti v ohybe. Na vzorke 5Eu bola nameraná najnižšia hodnota spomedzi všetkých vzoriek a takmer o polovicu menšia hodnota, ako pri vzorke s druhou najnižšou hodnotou 5Tb. Vzorka 1Er dosiahla hodnotu 62,2 MPa, vzorka 3Er dosiahla hodnotu 76,5 MPa a vzorka 5Er dosiahla pevnosť 32,5 MPa. Nízke hodnoty tvrdosti boli spôsobené hrubou mikroštruktúrou.

Vzorky BaTiO₃ dopované CeO₂ vykazovali vo všeobecnosti vysoké hodnoty pevnosti v ohybe. Vzorky 3Ce a 5Ce dosiahli jedny z najvyšších hodnôt pevnosti, pričom vzorka 1Ce dosiahla jenu z najnižších hodnôt. Vzorka 1Ce dosiahla hodnotu pevnosti v ohybe 69,8 MPa, vzorke 3Ce dosiahla hodnotu pevnosti v ohybe 104,9 MPa a vzorka 5Ce dosiahla hodnotu 102,5 MPa. Vysoké hodnoty pevnosti pri vzorkách 3Ce a 5Ce boli spôsobené jemnozrnnou štruktúrou.

Vzorky dopované Dy₂O₃ vo všeobecnosti dosiahli stredné hodnoty pevnosti v ohybe s ohľadom na ostatné vzorky, pričom vzorka 1Dy dosiahla minimálny nárast oproti referenčnej vzorke BTO. Vzorka 1Dy dosiahla hodnotu 66,6 MPa, vzorka 3Dy dosiahla hodnotu 94,4 MPa a vzorka 5Dy dosiahla hodnotu pevnosti v ohybe 80,9 MPa.

Vzorky dopované Tb₄O₇ vo všeobecnosti dosahovali vysoké hodnoty pevnosti v ohybe oproti ostatným vzorkám. Vzorka 1Tb dosiahla najvyššiu hodnotu pevnosti spomedzi všetkých vzoriek, pričom vzorka 5Tb dosiahla hodnotu pevnosti menšou ako referenčná vzorka BTO. Vzorka 1Tb dosiahla hodnotu pevnosti v ohybe 74,9 MPa, vzorka 3Tb dosiahla hodnotu 115,3 MPa a vzorka 5Tb dosiahla hodnotu 61,0 MPa.



Obr. 17 Pevnosť v ohybe spekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu.

5.9. Závislosť medzi jednotlivými vlastnosťami

Z výsledkov meraní vyplýva, že s klesajúcou veľkosťou zrna rástla tvrdosť vzoriek v prípadoch dopantov Eu_2O_3 , Er_2O_3 , CeO_2 a Dy_2O_3 . Pri vzorkách dopovaných Tb_4O_7 s rastúcou veľkosťou zrna tvrdosť mierne rástla. Pevnosť v ohybe bola pri všetkých dopovaných vzorkách najvyššia v prípadoch 3 % obsahu dopantu, pričom vzorky s 1% dopantu dosahovali pri všetkých dopantoch okrem Dy_2O_3 vyššiu pevnosť ako vzorky dopované 5 % dopantu, čo v mnohých prípadoch nekorelovalo s veľkosťou zrna. So znižujúcou sa veľkosťou zrna rástla tvrdosť v prípade dopovania Er_2O_3 a CeO_2 . V prípade Tb_4O_7 bola najvyššia tvrdosť pri vzorke 5Tb, ktorá mala najväčšie zrno zo vzoriek s týmto dopantom. Vzorky dopované Eu_2O_3 a Dy_2O_3 dosiahli najvyššiu tvrdosť pri prostredných hodnotách veľkosti zrna. Lomová húževnatosť rástla s klesajúcou veľkosťou zrna v prípade dopantu Er_2O_3 a $\text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Tb}_4\text{O}_7$, pri ktorých však trend nebol dodržaný. Lomová húževnatosť rástla so zväčšujúcou veľkosťou zrna v prípadoch dopovania CeO_2 , Dy_2O_3 .

Pevnosť bola najvyššia pri vzorkách s prostrednou hodnotou relatívnej hustoty. Tvrdosť bola najvyššia pri najvyššej hodnote relatívnej hustoty v prípade dopantov Eu_2O_3 , CeO_2 , Dy_2O_3 a v prípadoch dopantov Er_2O_3 a Tb_4O_7 bola najvyššia tvrdosť pri najnižšej relatívnej hustote. Lomová húževnatosť bola najvyššia pri stredných hodnotách relatívnej hustoty v prípade dopantov Eu_2O_3 a Tb_4O_7 , pri najnižších hodnotách relatívnej hustoty bola lomová húževnatosť najvyššia v prípade dopantov Er_2O_3 , CeO_2 a Dy_2O_3 .

6. Záver

V tejto práci bola vypracovaná literárna rešerš na tému piezoelektrického javu, piezoelektrických materiálov s hlavným zameraním na materiál BaTiO₃. Následne bola podrobne popísaná výroba keramických materiálov od mletia práškov až po finálne tepelné spracovanie vo forme spekania.

V experimentálnej časti boli pripravené vzorky keramiky BaTiO₃ dopované Eu₂O₃, Er₂O₃, CeO₂, Dy₂O₃ a Tb₄O₇ vyrobené pomocou elektroforetickej depozície. Vzorky boli dopované 1, 3 a 5 hm. % dopantu a taktiež bola vyrobená nedopovaná referenčná vzorka. Následne boli vzorky podrobené testovaniu.

Výsledky merania relatívnej hustoty ukázali výrazný vplyv množstva a druhu dopantov na výslednú relatívnu hustotu. V prípade nespekaných keramik vo stave green body mali dopovane keramiky nižšiu relatívnu hustotu než čisté BaTiO₃ (44,7 %) s výnimkou vzoriek dopovaných CeO₂, ktoré mali relatívnu hustotu mierne vyššiu. V prípade spekaných vzoriek malo čisté BaTiO₃ relatívnu hustotu 96,6 %. Dopované vzorky 1 hm. % dopantu mali všeobecne podobnú alebo mierne vyššiu hustotu (okrem 1Er) ako čisté BaTiO₃ a s vyšším prídavkom dopantu ich hustota výrazne klesala. Výnimkou bol dopant CeO₂, kde hustota rástla až na 99,2 % u vzorky 5Ce.

Výsledky merania rentgenovej difrakčnej analýzy ukázali, že vo väčšine prípadov bola štruktúra vzoriek tetragonálna, s výskytom sekundárných fáz vo vzorkách dopovaných 3Er a 5Er a pri vzorke dopovanej 5Dy. Najvýraznejší pokles tetragonality bol pri vzorke dopovanej CeO₂, kde bola dosiahnutá kubická štruktúra.

Výsledky merania priemernej veľkosti zrna ukázali, že v prípade nedopovanej referenčnej vzorky a v prípade vzorky dopovanej 1Er, došlo k výraznému zhrubnutiu zrna. Z pôvodných častíc s veľkosťou 280 nm boli po spekaní namerané hodnoty strednej veľkosti zrna 87,6 μm, respektíve 93,1 μm. Pri ostatných dopovaných vzorkách bola stredná veľkosť zrna oveľa nižšia, do 10 μm. Vzorky dopované Eu₂O₃, CeO₂, a Tb₄O₇ mali strednú veľkosť zrna dokonca do 1 μm.

Analýza výsledkov z merania tvrdosti ukázala, že dopovanie vo všetkých prípadoch zvýšilo tvrdosť hotovej keramiky oproti nedopovanej referenčnej vzorke. Najvyššia tvrdosť bola dosiahnutá pri vzorke dopovanej 5Ce (13,1 GPa), kde bola nameraná viac ako dvojnásobná hodnota tvrdosti oproti referenčnej vzorke. Tento fakt bol prisúdený priaznivému zníženiu porozity vo vzorkách a efektívnemu zníženiu veľkosti zrna.

Meranie indentačného modulu pružnosti ukázalo, že dopovanie viedlo k zvýšeniu modulu pružnosti pri všetkých dopovaných vzorkách. Najvyšší modul pružnosti bol dosiahnutý pri vzorke 3Tb (199 GPa), čo je viac ako o tretinu väčšia hodnota oproti referenčnej vzorke. Tento fakt mohol byť spôsobený výrazným zjemnením zrna.

Meranie indentačnej lomovej húževnatosti ukázalo, že dopovanie viedlo k zvýšeniu lomovej húževnatosti vo všetkých dopovaných vzorkách, okrem vzorky dopovanej 1Er, pri ktorej bolo zaznamenané výrazne zhrubnutie zrna a taktiež boli v štruktúre prítomné veľkorozmerné póry. Rozpätie hodnôt lomovej húževnatosti u dopovaných vzoriek sa pohybovalo v rozmedzí 0,6 – 1,1 MPa·m^{1/2}.

Analýza výsledkov merania pevnosti v ohybe ukázala, že väčšina dopovaných vzoriek dosiahla zvýšenie pevnosti v ohybe oproti nedopovanej referenčnej vzorke. Najvyššiu hodnotu pevnosti v ohybe dosiahla vzorka dopovaná 3Tb (115,3 MPa), pričom táto hodnota bola takmer dvojnásobná oproti hodnote nameranej na referenčnej nedopovanej vzorke (62,0 MPa). Pri

meraní pevnosti v ohybe bola testovaná iba jedna vzorka pre každý obsah dopantu, takže na podrobné preskúmanie pevnostných vlastností dopovaného BaTiO₃ je potrebný ďalší výskum.

7. Literatúra

- [1] CARTER, C. a M. NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. New York: Springer, 2007. ISBN 0387462708.
- [2] MOHEIMANI, S.O. a Andrew FLEMING. *Piezoelectric Transducers for Vibration Control and Damping* [online]. 1. London: Springer-Verlag, 2006 [cit. 2021-05-19]. Advances in Industrial Control. ISBN 1-84628-331-0. Dostupné z: doi:10.1007/1-84628-332-9
- [3] TOFEL, P., Z. MACHU, Z. CHLUP *et al.* Novel layered architecture based on Al₂O₃/ZrO₂/BaTiO₃ for SMART piezoceramic electromechanical converters. *The European Physical Journal Special Topics*. 2019, 228(7), 1575-1588. ISSN 1951-6401. Dostupné z: doi:10.1140/epjst/e2019-800153-0
- [4] UCHINO, Kenji. *Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology: Science and Technology*. Cambridge: Elsevier Science, 2010. ISBN 978-1-84569-975-8. Dostupné z: doi:10.1533/9781845699758
- [5] TANAKA, Masahiro a Yoshimi MAKINO. *Finite size effects in submicron barium titanate particles*. Ferroelectrics Letters Section. Taylor & Francis, 1998, 24(1-2), 13-23. ISSN 0731-5171. Dostupné z: doi:10.1080/07315179808204451
- [6] HOSHINA, Takuya, Hirofumi KAKEMOTO, Takaaki TSURUMI, Satoshi WADA, Masatomo YASHIMA, Kenichi KATO a Masaki TAKATA. *Analysis of Composite Structures on Barium Titanate Fine Particles Using Synchrotron Radiation*. Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2005, (301), 239-242. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.301.239
- [7] TAKEUCHI, Manabu, Yoshiyuki MIYAMOTO a Hideo NAGASAKA. *Effective Dielectric Constant of BaTiO₃-PVDF Systems*. Japanese Journal of *Applied Physics*. IOP Publishing, 1985, 24(2), 451. ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.7567/jjaps.24s2.451
- [8] CHOPRA, K. L. *Thin Film Phenomena*. Krieger Pub Co., 1979. ISBN 9780882757469.
- [9] CARUNTU, Daniela, Taha ROSTAMZADEH, Tommaso COSTANZO, Saman SALEMIZADEH PARIZI a Gabriel CARUNTU. *Solvothermal synthesis and controlled self-assembly of monodisperse titanium-based perovskite colloidal nanocrystals*. *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry, 2015, 7(30), 12955-12969. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C5NR00737B
- [10] XU, Yuhuan. *Ferroelectric materials and their applications*. New York, NY, USA: Sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co., 1991. ISBN 0444883541.

- [11] LOU, Qiwei, Xue SHI, Xuezheng RUAN, Jiangtao ZENG, Zhenyong MAN, Liaoying ZHENG, Chul PARK a Guorong LI. Ferroelectric properties of Li-doped BaTiO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd, 2018, 101(8), 3597-3604. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1111/jace.15480>
- [12] YASMM, Sabina, Shamima CHOUDHURY, M.A. HAKIM, A.H. BHUIYAN a M.J. RAHMAN. Effect of Cerium Doping on Microstructure and Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics. *Journal of Materials Science & Technology*. 2011, 27(8), 759-763. ISSN 1005-0302. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60139-4](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60139-4)
- [13] HWANG, Jin a Young HAN. Electrical Properties of Cerium-Doped BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001, 84(8), 1750-1754. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00910.x>
- [14] LEYET, Y., R. PEÑA, Y. ZULUETA, F. GUERRERO, J. ANGLADA-RIVERA, Y. ROMAGUERA a J. DE LA CRUZ. Phase transition and PTCR effect in erbium doped BT ceramics. *Materials Science and Engineering: B*. 2012, 177(11), 832-837. ISSN 0921-5107. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.03.048>
- [15] HWANG, Jin a Young HAN. Dielectric Properties of Erbium Doped Barium Titanate. *Japanese Journal of Applied Physics*. IOP Publishing, 2001, 40(12), 676-679. ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:[10.1143/jjap.40.676](https://doi.org/10.1143/jjap.40.676)
- [16] GANGULY, M., S.K. ROUT, W.S. WOO, C.W. AHN a I.W. KIM. Characterization of A-site deficient samarium doped barium titanate. *Physica B: Condensed Matter*. 2013, 411, 26-34. ISSN 0921-4526. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.11.006>
- [17] GANGULY, M., S.K. ROUT, T.P. SINHA, S.K. SHARMA, H.Y. PARK, C.W. AHN a I.W. KIM. Characterization and Rietveld Refinement of A-site deficient Lanthanum doped Barium Titanate. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, 579, 473-484. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.104>
- [18] YAO, Zhonghua, Hanxing LIU, Yan LIU, Zhaohui WU, Zongyang SHEN, Yang LIU a Minghe CAO. Structure and dielectric behavior of Nd-doped BaTiO₃ perovskites. *Materials Chemistry and Physics*. 2008, 109(2), 475-481. ISSN 0254-0584. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.12.019>
- [19] RAHAMAN, Mohamed N. *Ceramic Processing*. Second Edition. Boca Raton: CRC Press, 2017. ISBN 978-1-4987-1641-3.
- [20] BESRA, Laxmidhar a Meilin LIU. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*. 2007, 52(1), 1-61. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>

- [21] SATO, Nobuyoshi, Masaharu KAWACHI, Koshichi NOTO, Noriyuki YOSHIMOTO a Masahito YOSHIKAWA. Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films. *Physica C: Superconductivity*. 2001, 357-360, 1019-1022. ISSN 0921-4534. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(01\)00510-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(01)00510-X)
- [22] HEAVENS, N. Electrophoretic *deposition as a* processing route for ceramics. *Advanced ceramic processing and technology*. 1. Park Ridge (NJ), USA: Noyes Publications, 1990, s. 255-283.
- [23] POWERS, R. W. The Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic. *Journal of The Electrochemical Society*. *The Electrochemical Society*, 1975, 122(4), 490-500. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2134246
- [24] KRÜGER, H., A. KNOTE, U. SCHINDLER, H. KERN a A. BOCCACCINI. Composite ceramic-metal coatings by means of combined electrophoretic deposition and galvanic methods. *Journal of Materials Science*. 2004, 39(3), 839-844. ISSN 1573-4803. Dostupné z: doi:10.1023/B:JMISC.0000012912.96350.d2
- [25] ZARBOV, M., Izzy SCHUSTER a L. GAL-OR. Methodology *for selection of charging agents for* electrophoretic deposition of ceramic particles. *Journal of Materials Science*. 2004, 39, 813-817. Dostupné z: doi:10.1023/B:JMISC.0000012908.18329.93
- [26] UCHIKOSHI, Tetsuo, Kiyoshi OZAWA, Benjamin HATTON a Yoshio SAKKA. Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspensions by electrophoretic deposition. *Journal of Materials Research*. 2001, 16(2), 321-324. ISSN 2044-5326. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.2001.0048
- [27] BASU, Rajendra, Clive RANDALL a Merrilea MAYO. Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd (10.1111), 2001, 84(1), 33-40. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00604.x
- [28] ZHITOMIRSKY, I a L GAL-OR. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite. *Journal of materials science. Materials in medicine*. Israel Institute of Metals, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, 32000 Israel, 1997, 8(4), 213-219. ISSN 0957-4530. Dostupné z: doi:10.1023/a:1018587623231
- [29] VANDEPERRE, L., Omer VAN DER BIEST a W.J. CLEGG. Silicon Carbide Laminates *with Carbon* Interlayers by Electrophoretic Deposition. *Key Engineering Materials*. *Trans Tech Publications Ltd*, 1996, 127-131, 567-574. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.127-131.567
- [30] CHEN, Fanglin a Meilin LIU. Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ (LSM) and LSM–YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001, 21(2), 127-134. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00195-3)

- [31] MENDELSON, MEL I. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd (10.1111), 1969, 52(8), 443-446. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x
- [32] ISSA, M, N MOLOKHIA a Z DUGHAISH. Effect of cerium oxide (CeO_2) *additives* on the dielectric properties of *BaTiO₃ ceramics*. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 1983, 16(6), 1109-1114 [cit. 2021-04-25]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/16/6/019
- [33] MAŘÁK, Vojtěch. Příprava a vlastnosti dopovaných piezokeramických materiálů na bázi BaTiO_3 . Brno, 2020. *Diplomová práce*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Daniel Drdlík.
- [34] SHIRANE, G., H. DANNER a R. PEPINSKY. Neutron Diffraction Study of Orthorhombic BaTiO_3 . *Physical Review*. American Physical Society, 1957, 105(3), 856-860. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.105.856
- [35] YASUDA, N, H MURAYAMA, J.E FUKUYAMA et al. X-ray diffractometry for the structure *determination* of a submicrometre single powder grain. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2009, 16(3), 352-357. Dostupné z: doi:10.1107/S090904950900675X
- [36] LU, Da-Yong, Tateaki OGATA, Hidero UNUMA, Xue-Cui LI, Na-Na LI a Xiu-Yun SUN. *Self-compensation* characteristics of *Eu ions* in BaTiO_3 . *Solid State Ionics*. 2011, 201(1), 6-10. ISSN 0167-2738. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.07.021
- [37] BUSCAGLIA, Maria, Massimo VIVIANI, Vincenzo BUSCAGLIA, Carlo BOTTINO a Paolo NANNI. Incorporation of Er^{3+} into BaTiO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd, 2002, 85(6), 1569-1575. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00313.x
- [38] HUAN, Yu, Xiaohui WANG, Jian FANG a Longtu LI. Grain size effect on piezoelectric *and* ferroelectric properties of BaTiO_3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014, 34(5), 1445-1448. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.030
- [39] POLOTAI, Anton, Andrey RAGULYA a Clive RANDALL. Preparation and Size Effect in Pure Nanocrystalline *Barium Titanate* Ceramics. *Ferroelectrics*. Taylor & Francis, 2003, 288(1), 93-102. ISSN 0015-0193. Dostupné z: doi:10.1080/00150190390211972
- [40] LU, Da-Yong a Shu-Zhen CUI. Defects characterization of Dy-doped BaTiO_3 ceramics via electron paramagnetic resonance. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014, 34(10), 2217-2227. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.003

- [41] LEE, Ho-Yong, Jae-Suk KIM, Nong-Moon HWANG a Doh-Yeon KIM. Effect of sintering temperature on *the* secondary abnormal grain growth of BaTiO₃. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000, 20(6), 731-737. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00197-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00197-1)
- [42] ERTUŞ, B., B.N. ÇETİNER, G. SADULLAHOŞLU, H. GÖKÇE, Z.E. ERKMEN a M.L. ÖVEÇOŞLU. The Effect of Mechanical Alloying on the Microhardness and Fracture Toughness of BaTiO₃. *ACTA PHYSICA POLONICA A*. 2012, 123(123), 188-190. Dostupné z: doi:10.12693/APhysPolA.123.188
- [43] JIN, D.Z a X.M CHEN. BaTiO₃ ceramics toughened by dispersed coarse particles. *Ceramics International*. 2003, 29(4), 371-375. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00147-5](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00147-5)
- [44] POHANKA, R., R. RICE a B. WALKER JR. Effect of Internal Stress on *the* Strength of BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd, 1976, 59(12), 71-74. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb09394.x>

8. Zoznam obrázkov

- Obr. 1 Schéma jednotlivých mechanizmov polarizácie [1].
- Obr. 2 Schéma usporiadania domén piezoelektrického materiálu: a) pred pólovaním sú domény orientované náhodne, b) Pólovanie pomocou silného jednosmerného elektrického poľa, c) Po skončení pôsobenia elektrického poľa zostávajú domény v materiály polarizované [2].
- Obr. 3 Schéma správania piezoelektrických materiálov v závislosti na stimulácii: a) smer pólovania a smer domén, b) pôsobenie tlakom za vzniku napätia s rovnakou polaritou ako pri pólovaní, c) pôsobenie ťahom za vzniku napätia s opačnou polaritou ako pri pólovaní, d) Pôsobenie elektrickým poľom s rovnakou polaritou ako pri pólovaní za vzniku predĺženia, e) Pôsobenie elektrickým poľom s rovnakou polaritou ako pri pólovaní za vzniku predĺženia [2].
- Obr. 4 Kryštalová štruktúra perovskitu s všeobecným chemickým vzorcom ABO_3 , V rohoch kubickej bunky sa nachádza katión A^{2+} , v strede stien kubickej bunky sa nachádza anión O^{2-} a v strede kubickej bunky sa nachádza katión B^{4+} [1].
- Obr.5 Závislosť hmotnosti depozitu hydroxyapatitu na aplikovanom elektrickom napätí pri čase depozície: a) 30 s, b) 120 s [28].
- Obr. 6 Graf relatívnej hustoty nespekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu
- Obr. 7 Graf relatívnej hustoty spekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu
- Obr. 8 Difraktogramy BTO, 1Eu, 3Eu, 5Eu
- Obr. 9 Difraktogramy BTO, 1Er, 3Er, 5Er
- Obr. 10 Difraktogramy BTO, 1Ce, 3Ce, 5Ce
- Obr. 11 Difraktogramy BTO, 1Dy, 3Dy, 5Dy
- Obr. 12 Difraktogramy BTO, 1Tb, 3Tb, 5Tb
- Obr. 13 Graf priemernej veľkosti zrna spekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu
- Obr. 14 SEM fotografie vybraných vzoriek
- Obr. 15 Graf tvrdosti spekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu
- Obr. 16 Graf indentačnej lomovej húževnatosti v závislosti na druhu a obsahu dopantu
- Obr. 17 Pevnosť v ohybe spekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu
- Obr. 18 Modul pružnosti spekaných vzoriek v závislosti na druhu a obsahu dopantu

9. Zoznam tabuliek

Tabuľka 1. Zloženie zmesí keramických práškov

10. Zoznam skratiek

PZT	Lead Zirconate Titanate
BTO	BaTiO ₃
SEM	Riadkovací elektrónový mikroskop