VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRONIC TECHNOLOGY

ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI FEROELEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ

ELECTRICAL PROPERTIES OF FERROELECTRIC MATERIALS

Bakalářská práce
BACHELOR'S PROJECT

AUTOR PRÁCE Ondřej Hudeček
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. Martin Frk, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2010

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student:	Ondřej Hudeček	***ID:***	109659
Ročník:	3	***Akademický rok:***	2009/2010

NÁZEV TÉMATU:

Elektrické vlastnosti feroelektrických materiálů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte vlastnosti a použití feroelektrických materiálů a seznamte se s možnými metodami pro zjišťování jejich vlastností.
S přihlédnutím k dostupnému přístrojovému vybavení inovujte laboratorní pracoviště pro zjišťování elektrických vlastností feroelektrických materiálů v teplotní závislosti a ověřte jeho funkčnost. K dané problematice vytvořte elektronický text použitelný jako návod pro laboratorní cvičení.
Na vybraných vzorcích feroelektrik proměřte teplotní a frekvenční závislosti složek komplexní permitivity a získané výsledky aproximujte Curie-Weissovým zákonem.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání:	8.2.2010	***Termín odevzdání:***	3.6.2010

Vedoucí práce: Ing. Martin Frk, Ph.D.

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

Licenční smlouva
poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Ondřej Hudeček

Bytem: Jámy č. 52

Narozen/a (datum a místo): 23.1.1988 Nové Město na Moravě

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

prof. Ing. Radomír Vrba, CSc.

(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1
Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):
   - ☐ disertační práce
   - ☐ diplomová práce
   - ☒ bakalářská práce
   - ☐ jiná práce, jejíž druh je specifikován jako .....

   (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Elektrické vlastnosti feroelektrických materiálů

Vedoucí/ školitel VŠKP: Ing. Martin Frk , Ph.D.

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP: .....

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- ☒ tištěné formě – počet exemplářů 2
- ☒ elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2
Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizovaní výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
   - ☒ ihned po uzavření této smlouvy
   - □ 1 rok po uzavření této smlouvy
   - □ 3 roky po uzavření této smlouvy
   - □ 5 let po uzavření této smlouvy
   - □ 10 let po uzavření této smlouvy

   (z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3
Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísni a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 3. 6. 2010

…….. ……

Nabyvatel Autor

Abstrakt:

Bakalářská práce řeší vlastnosti a použití feroelektrických materiálů v elektrotechnice. Experiment byl zaměřen na měření a vyhodnocení teplotní a frekvenční závislosti komplexní permitivity pro různé feroelektrické keramické materiály.

Abstract:

This presented work deals with properties and application of ferroelectric materials in electrical engineering. Experiment was pointed on measuring and evaluation temperature and frequency dependence complex permittivity for various ferroelectric ceramic materials.

Klíčová slova:

PZT keramika, perovskitová struktura, piezoelektrický jev, Curieoho teplota, FRAM paměti.

Key words:

PZT ceramic, perovskite structure, piezoelectric effect, Curie temperature, FRAM memory.

Bibliografická citace díla:

HUDEČEK, O. *Elektrické vlastnosti feroelektrických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 38 s.

Prohlášení:

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI FEROELEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 3. 6. 2010 .....

podpis autora

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinu Frkovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne 3. 6. 2010 .....

podpis autora

Obsah

Úvod……8
1 Teoretický úvod 9
1.1 Základní vlastnosti feroelektrických materiálů 9
1.1.1 Permitivita 9
1.1.2 Ztráty v dielektriku 10
1.1.3 Curieho teplota 11
1.2 Jevy ve feroelektrických materiálech 12
1.2.1 Spontánní polarizace 12
1.2.2 Hystereze 13
1.2.3 Piezoelektrický jev 13
1.3 PZT keramiky 15
1.3.1 Historie a definice PZT keramik 15
1.3.2 Výroba PZT keramik 16
1.3.3 Vlastnosti PZT keramiky 16
1.4 Využití feroelektrických materiálů 17
1.4.1 Kondenzátory 17
1.4.2 FRAM paměti 19
2 Řešená problematika 21
2.1 Měřící pracoviště 21
2.2 Postup měření 22
2.3 Výpočet složek komplexní permitivity 22
2.4 Výsledky měření 23
2.4.1 Frekvenční charakteristiky složek komplexní permitivity 23
2.4.2 Teplotní závislosti složek komplexní permitivity 27
2.4.3 Stanovení Curieho-Weissových konstant a Curieho teplot pro vybrané vzorky 30
2.4.4 Vyhodnocení naměřených a vypočtených hodnot. 32
3 Závěr 33
4 Seznam použitých zdrojů 34
Seznam symbolů……35

Úvod

Feroelektrické materiály na bázi tuhých roztoků oxidů olova, zirkonu a titanu jsou známy přibližně od počátku padesátých let 20. století a jsou označovány jako PZT keramiky. Pro jejich příznivou cenu a dobré materiálové parametry jsou hojně využívané. Využití těchto keramik je zejména v oblasti automatizační techniky, výpočetní techniky a výroby vysokokapacitních kondenzátorů.

K významným činitelům ovlivňující dielektrické vlastnosti těchto materiálů patří teplota a kmitočet. V dnešní době jsou kladeny stále větší nároky na kvalitu výrobků. Ať už to jsou dielektrika do kondenzátorů, kde je snahou vytvořit kondenzátory s vysokou hodnotou kapacity, která se nemění v závislosti na čase, teplotě a vlhkosti. Zdokonalování vlastností těchto materiálů je nezbytnou podmínkou k zvyšování jakosti výrobků. Proto je třeba tyto vlastnosti dále zkoumat.

1 Teoretický úvod

1.1 Základní vlastnosti feroelektrických materiálů

Feroelektrické materiály se řadí do skupiny dielektrických materiálů. Tyto materiály se vyznačují specifickými vlastnostmi. Elektrické vlastnosti dielektrika jsou dány chemickým složením, strukturou, skupenstvím a stavem. Každé dielektrikum je složeno z atomů, molekul, nebo iontů a každá z těchto částic může získat elektrický náboj. Rozlišujeme volné a vázané nosiče náboje.

Vázané elektrické náboje se mohou po přiložení vnějšího elektrického pole natáčet, nebo měnit svoji polohu na velmi malé vzdálenosti.

- Posuvem elektronů vůči jádru vzniká tzv. elektronová polarizace.
- Posuvem iontů vůči sobě vzniká tzv. iontová polarizace.
- Posuvem dipólů polárních skupin nebo molekul ve směru el. pole vzniká orientační polarizace.
- Zvláštní polarizace (spontánní, migrační, trvalá, rezonanční).

Volné elektrické náboje jsou tvořené elektrony, nebo malými ionty a mohou se volně pohybovat. Tento pohyb vyvolává elektrický proud.

Ideální dielektrikum je takové, které obsahuje pouze vázané elektrické náboje. Každé reálné dielektrikum však obsahuje oba typy elektrických nábojů (volné i vázané)

1.1.1 Permitivita

Popisuje izolační schopnost dielektrik. Je dána vztahem

$$\varepsilon = \frac{D}{E}, \tag{1}$$

kde D je elektrická indukce a E je intenzita elektrického pole.

Relativní permitivita je dána vztahem

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{E_0}{E} = \frac{C}{C_0}. \tag{2}$$

V důsledku polarizace dielektrika je elektrické pole v dielektriku zeslabeno. Relativní permitivita udává kolikrát je intenzita elektrického pole E v dielektriku menší než intenzita el. pole ve vakuu E_0, resp. kolikrát je kapacita C kondenzátoru s dielektrikem větší než kapacita C_0 kondenzátoru vakuového (vzduchového).

Velikost permitivity vakua se neměří, jedná se o dohodnutou hodnotu.

$$\varepsilon_0 = 8{,}854187 \,.10^{-12}. \tag{3}$$

Chování dielektrika namáhané střídavým elektrickým polem je jiné, než u stejnosměrného elektrického pole. Matematicky lze toto chování vyjádřit pomocí komplexní permitivity ε^*. Platí vztah

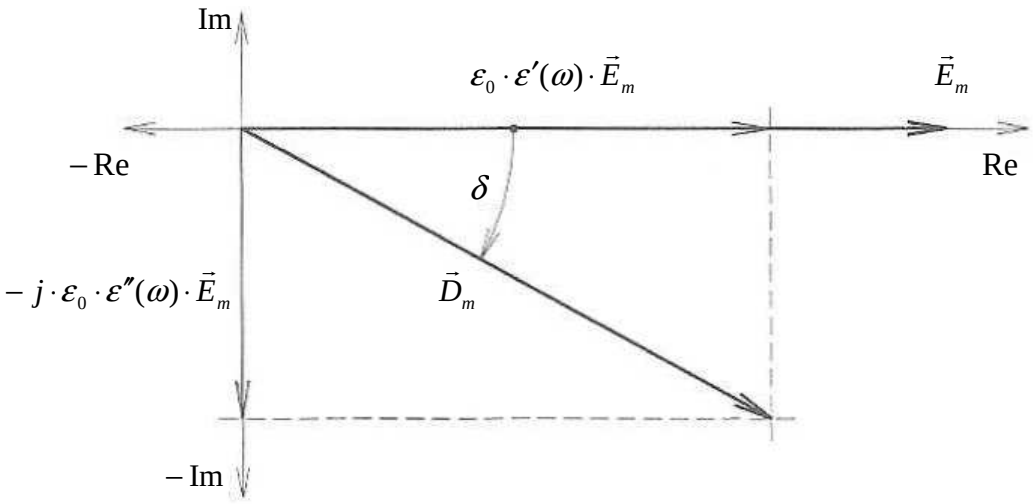
$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'', \tag{4}$$

kde ε' je reálná složka komplexní permitivity, ε'' je imaginární složka (ztrátové číslo) udávající ztráty v tomto materiálu.

$$\varepsilon'' = \mathrm{tg}\,\delta \cdot \varepsilon'. \tag{5}$$

Po dosazení rovnice (5) do rovnice (4) dostaneme vztah

$$\varepsilon^* = \varepsilon' \cdot (1 - \mathrm{tg}\,\delta)\,. \tag{6}$$



Obr 1: Grafické vyjádření komplexní permitivity [11]

1.1.2 Ztráty v dielektriku.

Reálné dielektrikum vykazuje nenulovou hodnotu elektrické vodivosti. Obsahuje nečistoty a různé nežádoucí příměsi. Při působení elektrického pole se tyto nečistoty stávají zdrojem ztrát. Působením elektrického pole na dielektrikum (kondenzátor) se část elektrické energie přemění v teplo. Tuto ztrátu lze vysvětlit na příkladu ideálního kondenzátoru, kdy proud předbíhá napětí v kondenzátoru o úhel φ = 90° (střídavé napětí).V případě reálného kondenzátoru je ale posun proudu vůči napětí menší než 90°, což je způsobeno tím, že část elektrické energie se přeměnila na teplo. Platí

$$\varphi = 90^\circ - \delta, \tag{7}$$

kde δ je ztrátový úhel, který je dám mírou nedokonalosti dielektrika.

Velikost dielektrických ztrát vyjadřují

- ztrátový činitel (tg δ),
- ztrátový úhel (δ),
- ztrátové číslo (ε'').

1.1.3 Curieho teplota

Curieho bod, nebo Curieho teplota T_C je charakteristická pro feroelektrické a feromagnetické látky. Vyznačuje se tím, že při překročení kritické hodnoty T_C látka ztrácí své feroelektrické (feromagnetické) vlastnosti. U feroelektrik dojde k narušení vnitřního uspořádání nábojů, což má za následek ztrátu spontánní polarizace a pokles relativní permitivity. Tento pokles se řídí Curieho – Weissovým zákonem ve tvaru

$$\varepsilon' = \frac{C_{CW}}{T - T_C}, \tag{8}$$

kde C_{CW} je Curieho – Weissova konstanta a T_C je Curieho teplota.

Při teplotách blízkých T_C je feroelektrikum velmi poddajné vůči působení elektrického pole či magnetického napětí. V blízkosti T_C se proto pozoruje zvláštní teplotní závislost mnoha materiálových vlastností.

Tab 1:Srovnání Curieho teplot pro některé feroelektrické materiály [5]

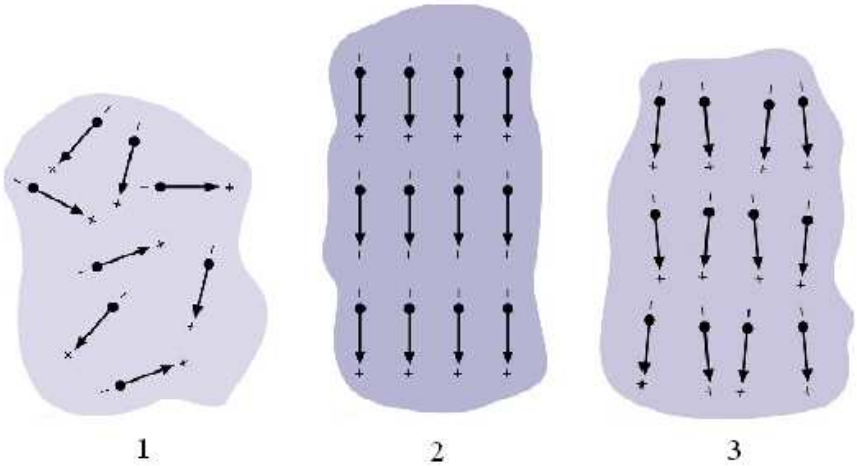
Materiál	Curieova teplota T_C (°C)
$LiNbO_3$	1195
$LiTaO_3$	610
PZT	150 až 360 podle složení
$PbZrO_3$	230
$PbTiO_3$	490

1.2 Jevy ve feroelektrických materiálech

1.2.1 Spontánní polarizace

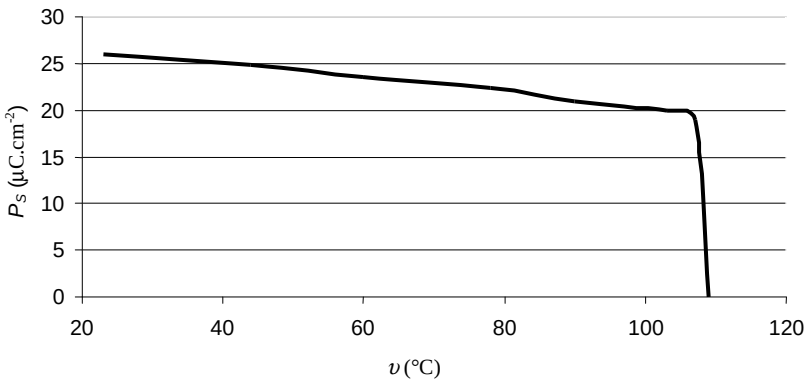
Řadí se mezi zvláštní polarizace. Vyskytuje se u látek tzv. doménové struktury. Domény jsou makroskopické oblasti složené z částic, které vykazují dipólový moment. Vytvořené el. domény jsou orientované různými náhodnými směry. Orientovat je lze pomocí vnějšího elektrického pole.

Spontánní polarizace s rostoucí teplotou klesá a nad Curieho teplotou T_C je nulová. Stav nad T_C se nazývá paraelektrický. Látka přechází z tetragonální (teplota okolí) do kubické (teploty nad 115°C pro $BaTiO_3$) krystalografické soustavy.



Obr. 2: Doménová struktura feroelektrického materiálu. Před (1), během (2) a po (3) polarizaci el.polem

Změnu spontánní polarizace P_S v závislosti na teplotě T pro $BaTiO_3$ znázorňuje obr. 3. Z obrázku vyplývá, že se látka chová jako feroelektrikum do určité teploty. V tomto případě do 115 °C a nad touto teplotou se nachází v oblasti paraelektrické.

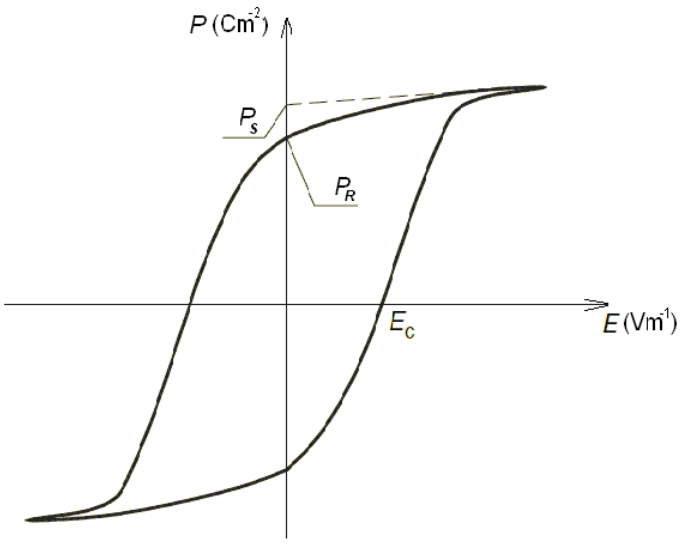


Obr. 3: Teplotní závislost spontánní polarizace P_S pro keramiku na bázi $BaTiO_3$ [2]

1.2.2 Hystereze

Feroelektrické materiály jsou elektrickou analogií feromagnetických materiálů. Projevem doménové struktury, popř. projevem přepolarizovatelnosti domén, je hystereze. Spontánní polarizace každé domény totiž přispívá k celkové polarizaci vzorku. Posuvy doménových stěn ovlivňují hodnotu celkové polarizace. Remanentní polarizace P_R pro např. PZT keramiku (materiály na bázi tuhých roztoků olova, zirkonu a titanu) je 20-30 $\mu C/cm^{-2}$.

Plocha hysterezní smyčky reprezentuje množství tepla uvolněného ve vzorku při jednom průchodu touto smyčkou. Materiály s menšími dielektrickými ztrátami (parametr tg δ) mají užší hysterezní smyčku a jsou vhodné k aplikacím využívajícím vyšší přenášené energie (ultrazvukové čištění a svařování). Naopak materiály s většími dielektrickými ztrátami mají širší hysterezní smyčku a jsou vhodné pro užití jako senzory. Pro dosažení stabilního stavu musí být materiál polarizovaný při elektrických polí větší než E_C [5].



Obr.4: Hysterezí smyčka [5]

1.2.3 Piezoelektrický jev

Mechanické namáhání (tlak, tah, ohýbání, kroucení) krystalu vyvolává na plochách krystalu elektrický náboj. Piezoelektrické vlastnosti mají látky tvořící krystaly, které nemají střed souměrnosti (např. křemen, sfalerit, kyselina vinná, titaničitan barnatý, titaničitan olovnatý atd.). Piezoelektrický prvek je získán z krystalu např. křemene vyříznutím destičky s hranami rovnoběžnými s jednotlivými osami krystalu (elektrickou – *x*, mechanickou – *y*, optickou – *z*), jak je ukázáno na obr. 5. Působí-li síla kolmo na optickou osu, krystal se zelektrizuje a na plochách se objeví elektrický náboj.

Působí-li na křemennou destičku rovnoměrně rozložená síla F_X podél elektrické osy *x*, hovoříme o tzv. podélném piezoelektrickém jevu. Náboj *Q* vyvolaný na každé stěně kolmé k elektrické ose krystalu bude

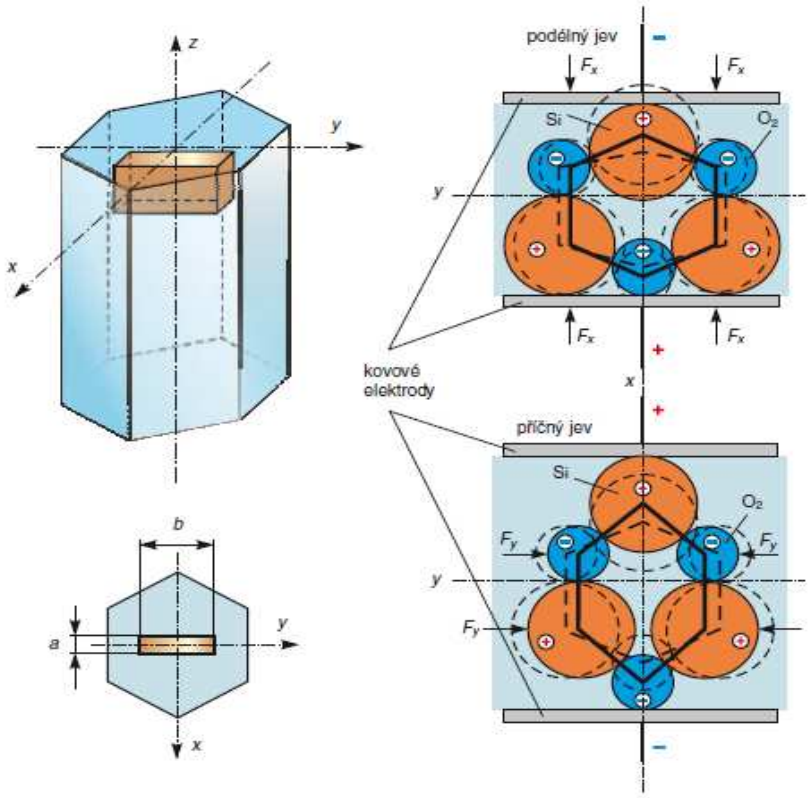
$$Q = K_p \cdot F_x, \qquad (9)$$

kde K_p je piezoelektrická konstanta. Z rovnice (9) je patrné, že velikost nábojů vyvolaných při působení síly podél elektrické osy *x* nezávisí na rozměrech výbrusu. Působí-li na krystal síla F_y ve směru mechanické osy *y*, objeví se náboje opět na plochách kolmých na elektrickou osu, avšak směr polarizačního vektoru je záporný a velikost náboje závisí na geometrických rozměrech krystalu. Hovoří se o tzv. příčném piezoelektrickém jevu. Velikost náboje *Q* je v tomto případě dána vztahem

$$Q = -K_p \cdot F_y \cdot \frac{b}{a}, \qquad (10)$$

kde *b*, *a* jsou rozměry výbrusu.

Piezoelektrická konstanta křemene má poměrně malou hodnotu, avšak předností křemene je lineární statická charakteristika, nepatrná závislost piezoelektrické konstanty na teplotě, velký měřicí rozsah daný mechanickou pevností krystalu a široké rozmezí pracovní teploty (až do 550 °C). Piezoelektrická čidla na bázi piezoelektrické keramiky ($BaTiO_3$) jsou v porovnání s křemennými asi desetkrát citlivější, avšak při významně nižší maximální pracovní teplotě (asi 200 °C) [3].



Obr. 5: Piezoelektrický jev u krystalu křemene [3]

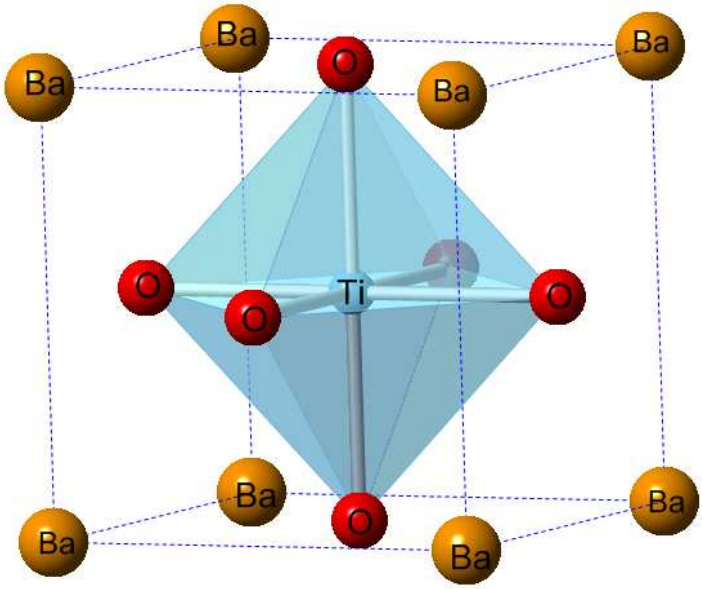
1.3 PZT keramiky

Keramiky na bázi tuhých roztoků oxidů olova (Pb), zirkonu (Zr) a titanu (Ti). Nejčastěji používané sloučeniny :

$PbZrO_3$ – zirkoničitan olova,
$PbTiO_3$ – titaničitan olova
$BaTiO_3$ – titaničitan barnatý
$LiNbO_3$ – niobát lithia

1.3.1 Historie a definice PZT keramik

Během druhé světové války se vývoj feroelektrických materiálu rozšířil do USA, Sovětského svazu a Japonska. Do této doby byla oblast vývoje nových technologií limitována. Průlomem bylo vynalezení sloučenin $BaTiO_3$ a $PbZrO_3$ (PZT) v roce 1940 a 1950. Tato skupina materiálů měla velmi dobré dielektrické a piezoelektrické vlastnosti. K dnešnímu dni jsou PZT keramiky jedním z nejpoužívanějších piezoelektrických materiálů. Většina komerčně dostupných keramik je založena na perovskitové struktuře. Perovskitová struktura (ABO_3) je uspořádání, kde rohy jsou navzájem propojené většími kationty (Pb, Ba, Ca, Na…) a tvoří kubickou strukturu (pozice A). Ve středu každé stěny krychle je obsažen iont kyslíku. Ve středu takto vzniklého osmistěnu (pozice B) se nachází menší kationt (Ti, Zr, Sn, Nb…). Sloučeniny jako jsou $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ a $PbZrO_3$ jsou předmětem dlouhodobých studií pro jejich vysoký teplotní rozsah, kdy vykazují feroelektrické vlastnosti. Perovskitová struktura umožňuje mnohočetné záměny atomových prvků na A-místě a B-místě to ve výsledku znamená mnoho užitečných sloučenin, které lze v praxi využít jako jsou $(Ba,Sr)TiO_3$, $(Pb,Sr)(Zr,Ti)O_3$ atd.



Obr.6: Perovskitová struktura

1.3.2 Výroba PZT keramik

Keramika se vyrábí metodou práškové metalurgie. Proces začíná mletím surovin (oxidy PbO, ZrO_2, TiO_2 ve stechiometrickém poměru podle požadovaného chemického složení) v kulových mlýnech. Zde se složky promísí na úrovni jednotlivých zrn materiálu. Následuje tzv. kalcinace (za zvýšené teploty), při níž se uvolní voda ze surovin a proběhne chemická reakce na tuhý roztok příslušného chemického složení. Následuje další mletí až na velikost zrn asi 1μm až 10 μm. Po přidání organického pojiva je již připravena surovina pro formování keramických dílů.

Mísení prášků může být provedeno dvěma způsoby v suchých kulových mlýnech, nebo ve vlhkých kulových mlýnech, obě metody mají výhody a nevýhody. Mísení ve vlhkých kulových mlýnech je rychlejší, avšak nevýhodou je nutnost přidání dalšího kroku procesu (odstranění kapaliny). Další bod procesu je přidání ethanolu a stabilizovaného oxidu zirkoničitého, který je dále užitý k redukování rizika znečištění. Kalcinace je velmi rizikový krok ve výrobě PZT keramik. Během tohoto kroku se tvoří perovskitová struktura. Důležité je také odstranit organické, vodní nebo jiné nečistoty po procesu mísení. Po kalcinaci, se přidá pojivo a následná směs se tvaruje. Obvykle pomocí suchého tlaku, odlíváním nebo vytlačováním se vytvoří jednoduché tvary. Následně se jednotlivé díly spékají (umístí se do forem a vypálí se).

Při spékání PZT keramik vzniká problém v nestálosti PbO okolo 800 °C. K minimalizování tohoto problému se PZT vzorky spékají v blízkostí olověného zdroje např. $PbZrO_3$ a umisťují se do uzavřených kelímků. Spékání nyní lze provádět při teplotách v rozmezí 1200-1300 °C. Následně je možné PZT keramiku strojově opracovávat běžnými metodami (broušení na plocho i na kulato, řezání, vrtání např. diamantovými nástroji). Piezoelektrické vlastnosti se získávají polarizací v oleji (má větší el. pevnost než vzduch) při pokojové, či zvýšené teplotě. Zbytky oleje jsou čištěny organickými rozpouštědly nebo v ultrazvukových myčkách viz [10].

1.3.3 Vlastnosti PZT keramiky

Libovolnou piezoelektrickou keramiku lze před polarizací považovat za izotropní materiál, po polarizaci má polární symetrii. Materiálové koeficienty elektromechanických vlastností (elastické s, piezoelektrické d a dielektrické ε) jsou anizotropní, tzn. mají různé hodnoty v různých směrech vzhledem ke směru polarizace. Chemické složení PZT keramiky se modifikuje malým množstvím jiných příměsí. Těmito příměsi lze významně ovlivnit materiálové vlastnosti. Některé vlastnosti jsou však konkurenční. Příznivá změna jedné vlastnosti nepříznivě ovlivňuje jinou (např. většímu piezoelektrickému koeficientu d_{33} odpovídá vyšší hodnota permitivity ε_{33}). K významným příměsím patří atomy lanthanu (La), tvořící zvláštní typ keramiky označované PLZT. Tato keramika je průhledná a pomocí elektrického pole lze ovlivňovat množství procházejícího světla. Tohoto jevu se využívá

na ochranných přilbách stíhacích letců (ochrana před oslněním slunečními paprsky). Jinými příměsemi mohou být např. atomy niobia, stroncia, železa atd. viz [5].

1.4 Využití feroelektrických materiálů

1.4.1 Kondenzátory

Kondenzátor se skládá z dielektrického materiálu vloženého mezi dvě elektrody. Kapacita je dána vztahem

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{S}{h}, \qquad (11)$$

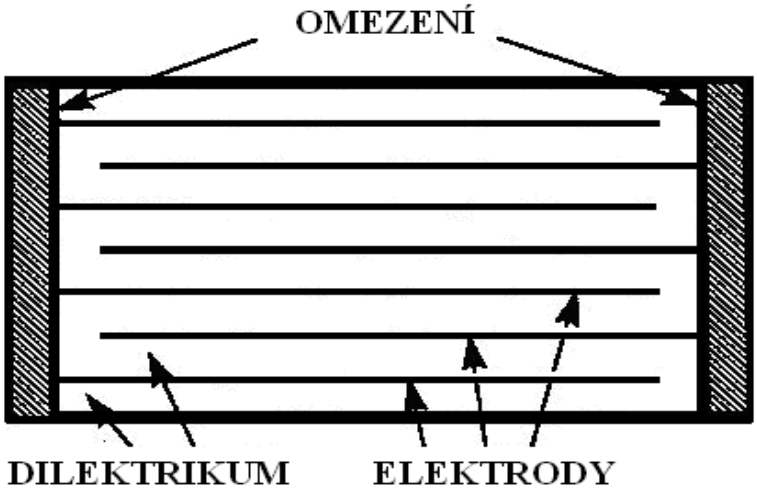
kde ε_0 je permitivita vakua. ε_r je relativní permitivita konkrétního materiálu, S je plocha elektrod, h je vzdálenost elektrod od sebe.

K dosažení vysokokapacitního kondenzátoru je nutné vložit mezi elektrody materiál s vysokou relativní permitivitou, zvětšit aktivní plochu kondenzátoru a snížení tloušťky. Keramika na bázi $BaTiO_3$ ($\varepsilon_r \approx 15000$) je jedna z mnoha materiálů, které mají perovskitovou strukturu. Relativní permitivita těchto materiálů je mnohonásobně vyšší, než u běžných keramik a polymerních materiálů. Relativní permitivita běžných keramik se pohybuje od 5 do 10. Při výrobě keramik pro kondenzátory musí výrobce vyřešit otázku, jakým způsobem docílit vysoké permitivity v oblasti teplot, při kterých kondenzátory obvykle pracují (23 °C). V případě titaničitanu barnatého lze prvky barya nahradit např. stronciem. Tímto sloučením vzniká tuhý roztok s x molárních dílů $SrTiO_3$ a $(1 - x)$ molárních dílů $BaTiO_3$. U takto vzniklého systému dochází k posunu Curieho teploty směrem k nižším hodnotám, teplotní charakter závislosti relativní permitivity je zachován. $SrTiO_3$ je nazýván posouvačem. Nevýhodou těchto typů kondenzátorů je značná teplotní závislost kapacity.

Vícevrstvový kondenzátor (Multi Layer Capacitor) je složen z více vrstev dielektrického materiálu a elektrod, jak je ukázáno na obr. 7. Elektrody jsou ukončeny tak, aby jednotlivé kapacitní vrstvy byly propojené paralelně. Platí

$$C = n \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{S}{h}, \qquad (12)$$

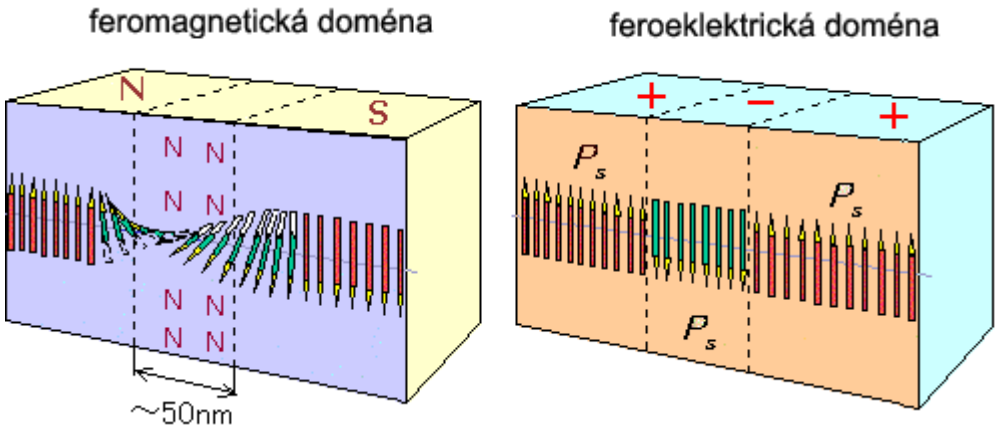
kde n je počet dielektrických vrstev. Pokusy v návrhu MLC se snaží o co nejužší tloušťku dielektrické vrstvy <20 μm. Kombinace malé tloušťky vrstvy a vysoké relativní permitivity keramiky $BaTiO_3$ dovoluje konstruovat kondenzátory s vysokými kapacitami a relativně malými rozměry [2].



Obr. 7: Schéma typického vícevrstvého kondenzátoru (MLC) [2]

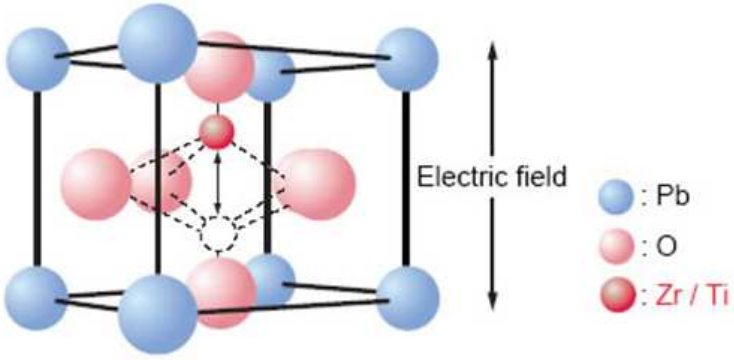
1.4.2 FRAM paměti

Neustálým rozvojem počítačového světa se objevuje nutnost uchovávat stále větší množství dat. K tomuto účelu sloužily např. diskety. Diskety se začaly používat od 40. let minulého století. Princip spočíval v záznamu dat na magnetický povrch diskové plotny. Pro větší kapacity uchovávání dat se používají pevné disky (Hard Disky). Zařízení které je tvořeno vrstvou feromagnetického materiálu. Informace jsou zaznamenány pomocí změn magnetického toku na tuto vrstvu. V současnosti však feromagnetické materiály dosahují na hranici v hustotě záznamu, danou jejich vnitřní strukturou. Minimální velikost zmagnetované domény a její záznamová kapacita je omezena fyzikálními vlastnostmi látky. Přechod mezi dvěma opačně magnetizovanými doménami neprobíhá skokově, ale směr magnetizace se postupně mění. Tento jev nám omezuje hustotu záznamu. Vzniklý problém řeší feroelektrické látky. Přechod mezi dvěma polarizovanými doménami probíhá skokově. Díky této vlastnosti se zvyšuje hustota záznamu. Hranice mezi dvěma polarizovanými doménami u feromagnetického materiálu je asi 50 nm a nazývá se Blochova stěna. U feroelektrik se tento jev nevyskytuje a dvě opačně polarizované domény leží těsně u sebe viz obr. 8 [4].



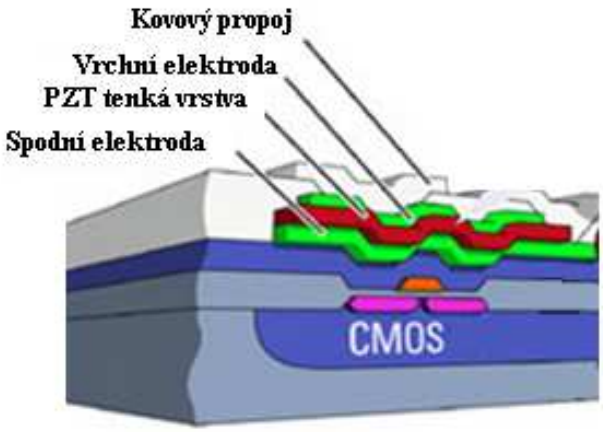
Obr. 8: Rozdíly mezi polarizacemi domén u feromagnetického a feroelektrického materiálu [4]

FRAM je stálá pamět, užívající feroelektrický film jako plochu pro ukládání dat. Hlavní výhody jsou vysoká rychlost zápisu a nízká spotřeba.



Obr. 9: Krystalová struktura FRAM paměti [6]

Základem funkčnosti FRAM (ferroelectric random access memory) paměti jsou feroelektrické krystaly, které umožňují kombinaci vysoké provozní rychlosti pamětí RAM se schopností udržet si data i po odpojení elektrické energie, jak to umí paměti EEPROM či novější Flash. Každá buňka FRAM paměti využívá vrstvy feroelektrického materiálu a její zbytkové polarizace. Když je elektrický krystal vystaven elektrickému poli, centrální atom (Zr/Ti) se pohne ve směru pole Pohybem centrálního atomu ve směru pole se nastavuje stav paměti na logickou ´´0´´, nebo ´´1´´. FRAM paměti jsou vyráběné na principu CMOS technologií. Tenkovrstvý feroelektrický film je umístěn nad základní vrstvu CMOS a vložen mezi dvě elektrody viz obr. 10. Výhodou je, že FRAM paměť udrží stav centrálního atomu i po odpojení elektrického pole a nepotřebuje pravidelné obnovování.



Obr. 10: Průřez paměti FRAM [7]

2 Řešená problematika

Cílem experimentální části práce bylo sestavení pracoviště pro stanovení frekvenčních a teplotních závislostí složek komplexní permitivity vybraných vzorků. Keramické vzorky byly kruhového průřezu opatřené vývody na protilehlých plochách. Vzorky zaslala firma Noliac Ceramics, s.r.o.

Tab. 2: Geometrické rozměry použitých vzorků

č. vzorku/ Obchodní název vzorku	1/$BaTiO_3$	2/P1000	3/N47	4/P5000	5/P8000	6/P10000
průměr *d* (mm)	17,1	10,0	20,1	25,1	10,3	15,5
tloušťka *h* (mm)	2,5	4,0	1,1	4,9	3,9	4,9

2.1 Měřící pracoviště

Pracoviště bylo složeno z olejové lázně, která byla ohřívána ponorným termostatem s označením E5s, viz obr. 12 od firmy Medingen. Tento termostat umožňoval nastavení teplot od 25 °C do 150 °C s citlivostí ± 0,1 K. Základní měření probíhalo na přesném RLC metru Agilent E4980A, viz obr. 11 v rozsahu 20 Hz až 100 kHz. Pro vyšší frekvence bylo měření zatížené velkou chybou. K RLC metru Agilent E4980A byl připojen dvouelektrodový systém. Kontakt mezi vzorky a elektrodovým systémem byl zajištěn letovacími BNC konektory.

Obr. 11: RLC metr Agilent E4980A [1]

Obr. 12: Termostat E5s [12]

2.2 Postup měření

Vzorky byly nejprve vloženy mimo olejovou lázeň a proměřeny při pokojových podmínkách. Stanovovala se hodnota kapacity a ztrátového činitele v závislosti na vzrůstající frekvenci. Následovalo vložení vzorků do olejové lázně a ohřátí vzorků. Měření probíhalo od 22,6 °C do 100 °C po kroku 20°C a od 100 °C do 150 °C po kroku 10 °C. Nastavená teplota olejové lázně působila na vzorky přibližně 20 min.

RLC metr Agilent byl propojen s osobním počítačem a pomocí softwaru VEE PRO8 bylo možno automaticky zapisovat hodnoty měřené kapacity a ztrátového činitele přímo do programu MS Excel. Vlastní měření probíhalo od 10 Hz do 100 kHz. Počet měření kapacity C_X a ztrátového činitele tg δ byl opakován několikrát. Následovalo stanovení průměrné hodnoty kapacity C_X a ztrátového činitele tg δ. Tento postup se opakoval pro všechny měřené teploty a vzorky.

2.3 Výpočet složek komplexní permitivity

Z průměrné naměřené hodnot kapacity C_X byla stanovena hodnota relativní permitivity ze vztahu

$$\varepsilon' = \frac{C_X}{C_0}, \qquad (13)$$

kde C_0 je geometrická kapacita vzorku a je určena rovnicí

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4 \cdot h}, \qquad (14)$$

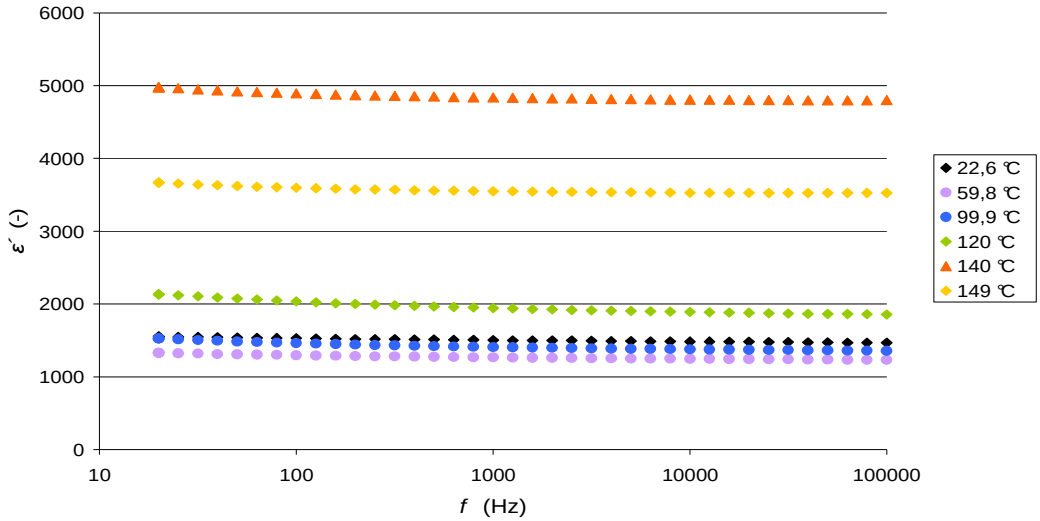
kde d je průměr vzorku a h je tloušťka vzorku viz tab. 2.

Ztrátové číslo (imaginární část komplexní permitivity) bylo stanoveno z rovnice (5).

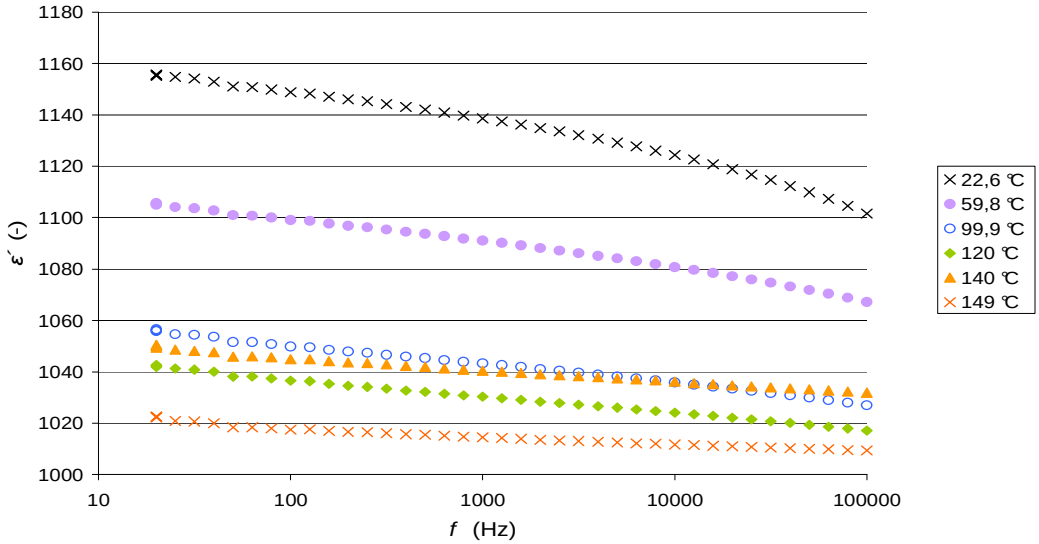
Výsledky experimentu jsou vyjádřeny následujícími obrázky, které ukazují vliv teploty na kmitočtové závislosti relativní permitivity a ztrátového čísla.

2.4 Výsledky měření

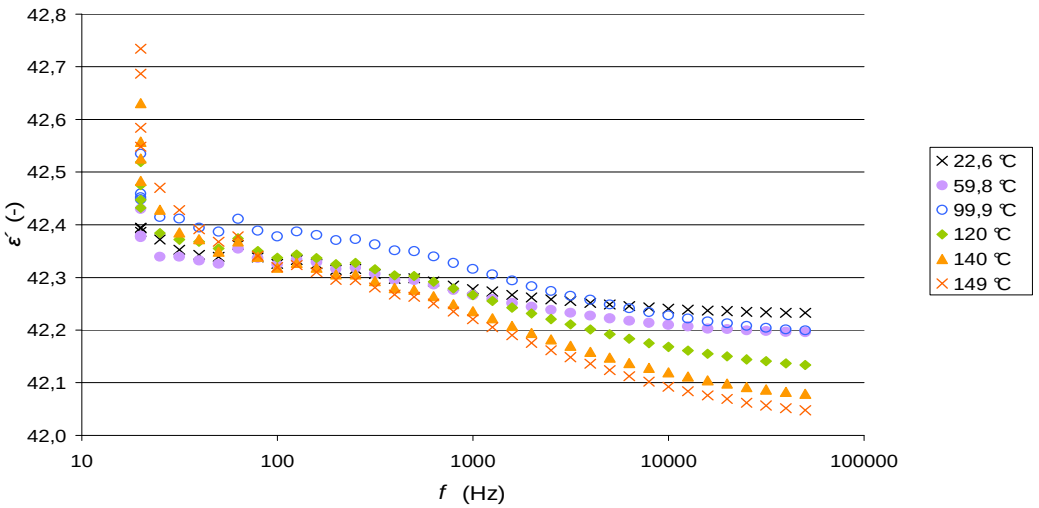
2.4.1 Frekvenční charakteristiky složek komplexní permitivity



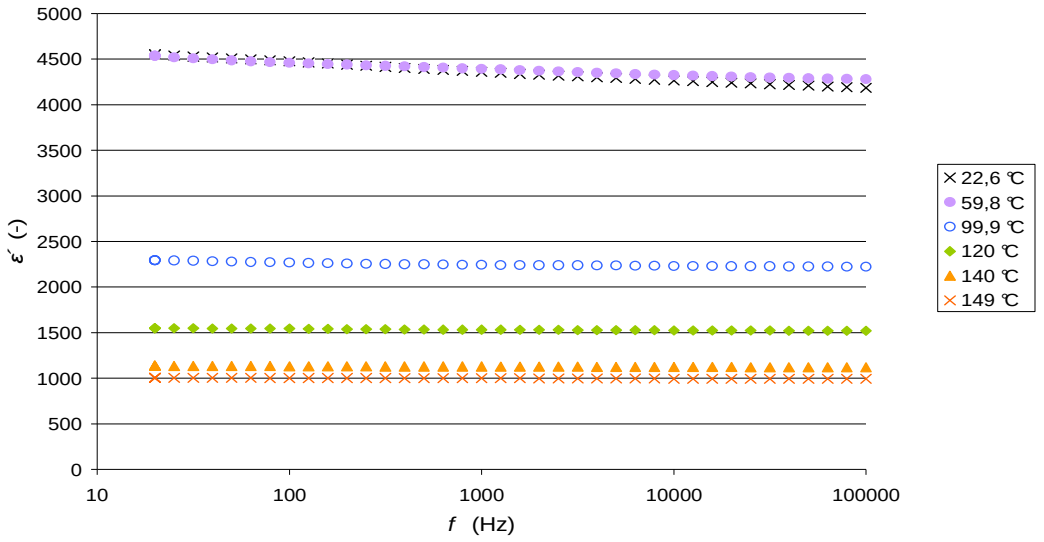
a)



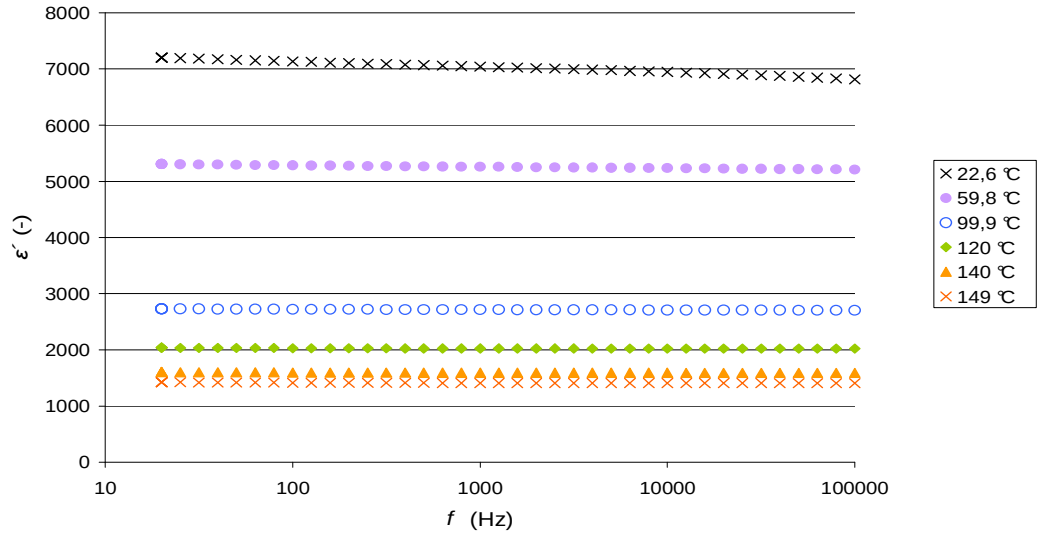
b)



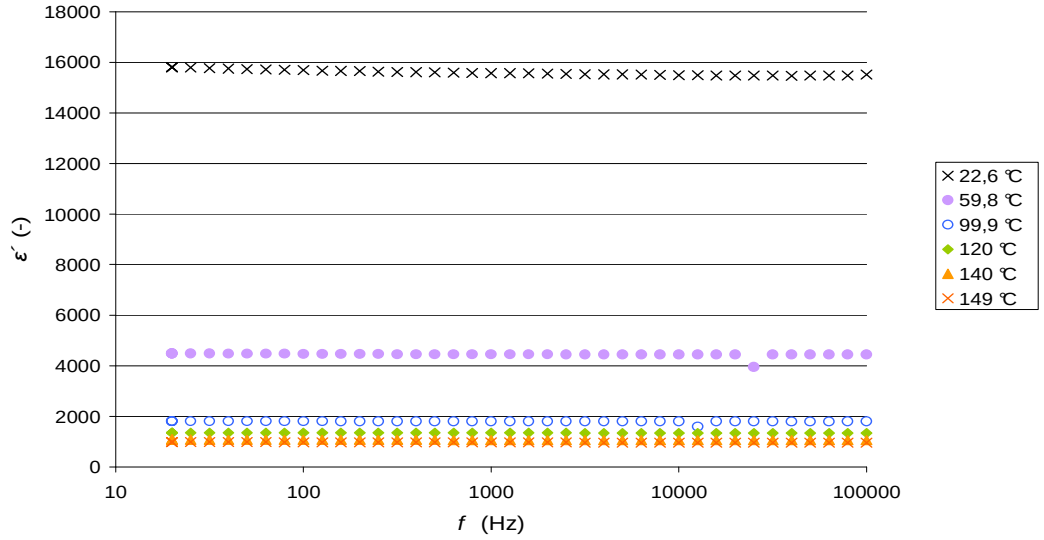
c)



d)

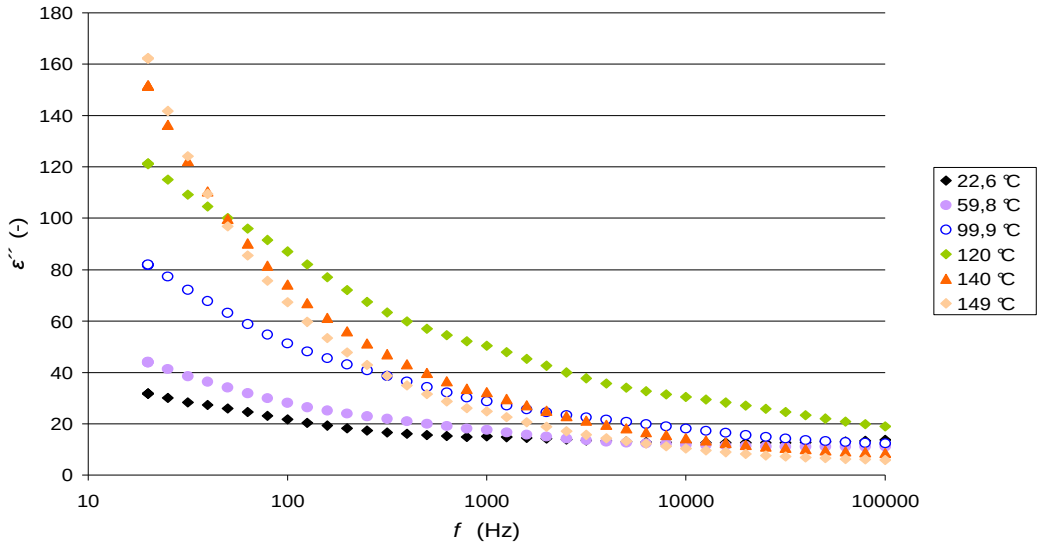


e)

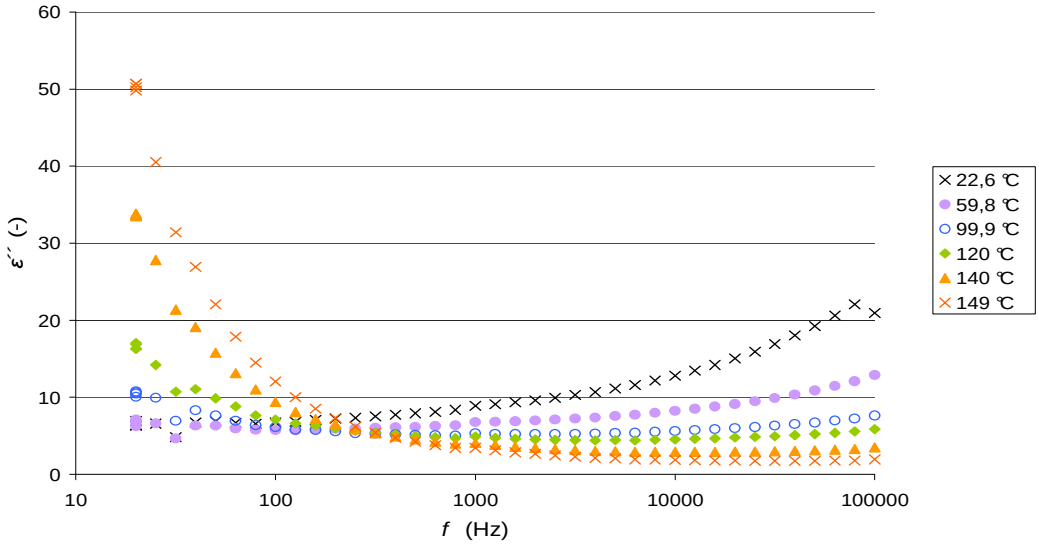


f)

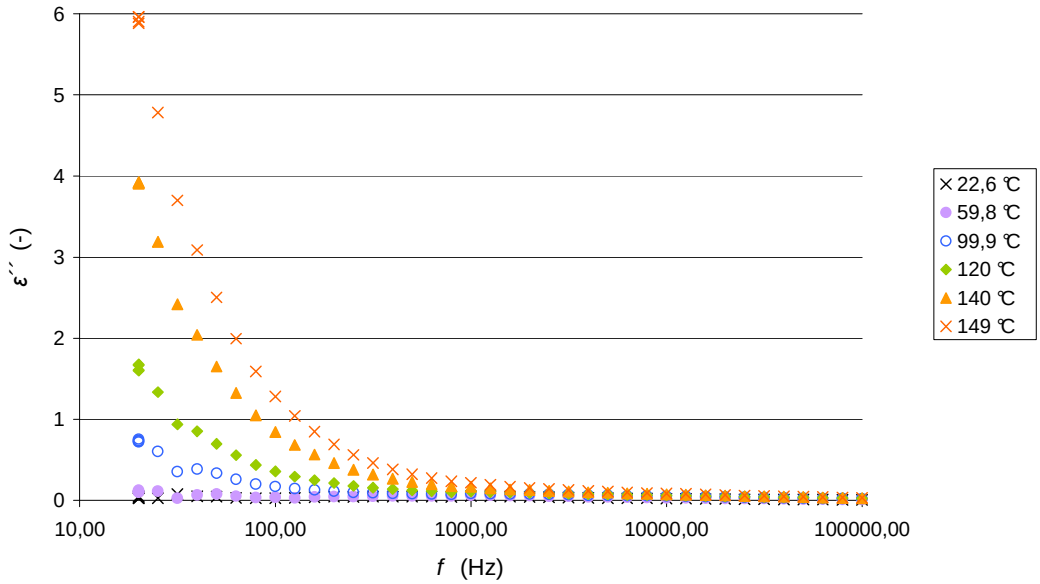
Obr. 13:Kmitočtové závislosti relativní permitivity pro různé teploty s měnícím se typem keramických vzorků $BaTiO_3$ a), P1000 b), N47 c), P5000 d) P8000 e), P10000 f)


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
ε´´ (-)
10
100
1000
10000
100000
f (Hz)
22,6 ℃
59,8 ℃
99,9 ℃
120 ℃
140 ℃
149 ℃

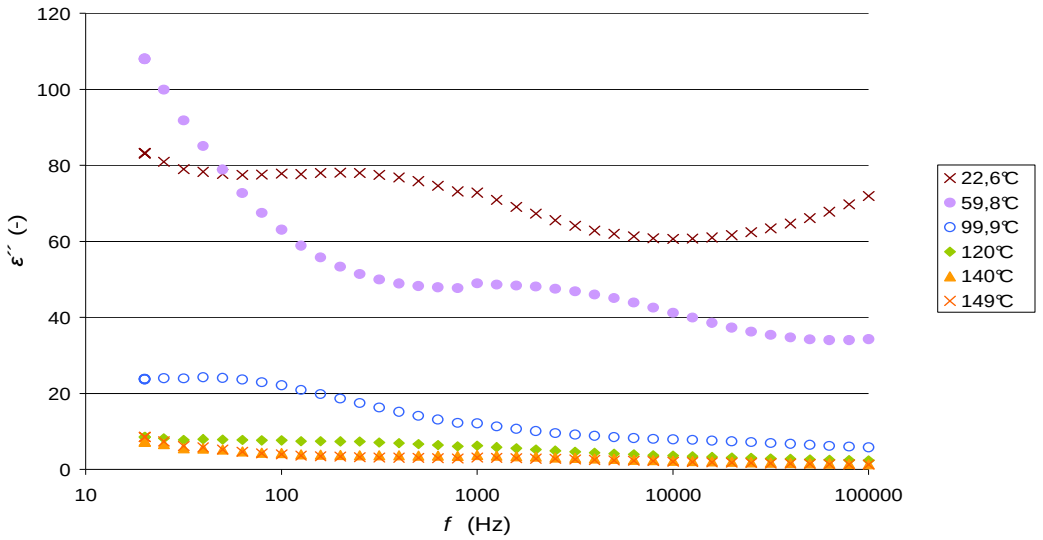
a)


60
50
40
30
20
10
0
ε´´ (-)
10
100
1000
10000
100000
f (Hz)
22,6 ℃
59,8 ℃
99,9 ℃
120 ℃
140 ℃
149 ℃

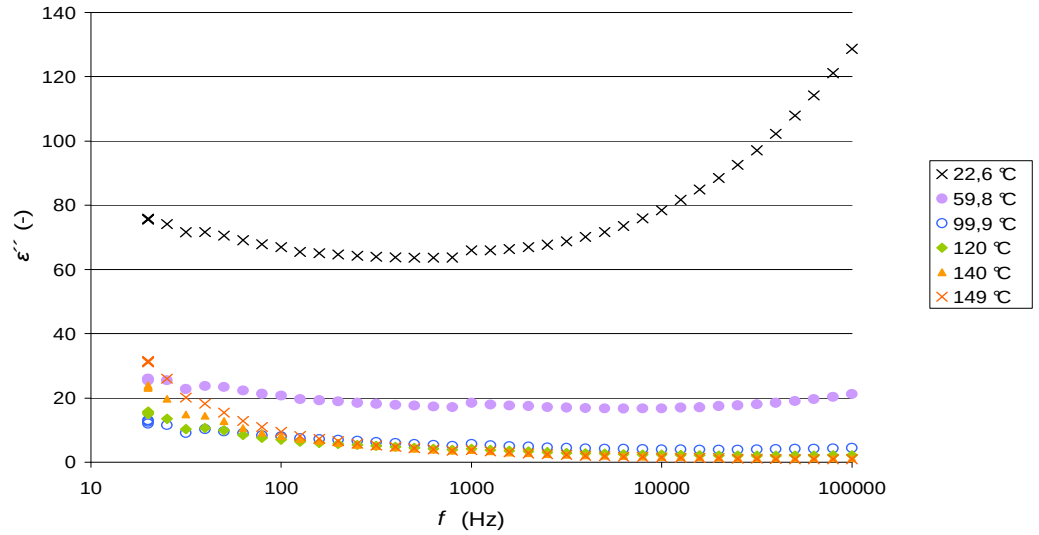
b)


6
5
4
3
2
1
0
ε´´ (-)
10,00
100,00
1000,00
10000,00
100000,00
f (Hz)
22,6 ℃
59,8 ℃
99,9 ℃
120 ℃
140 ℃
149 ℃

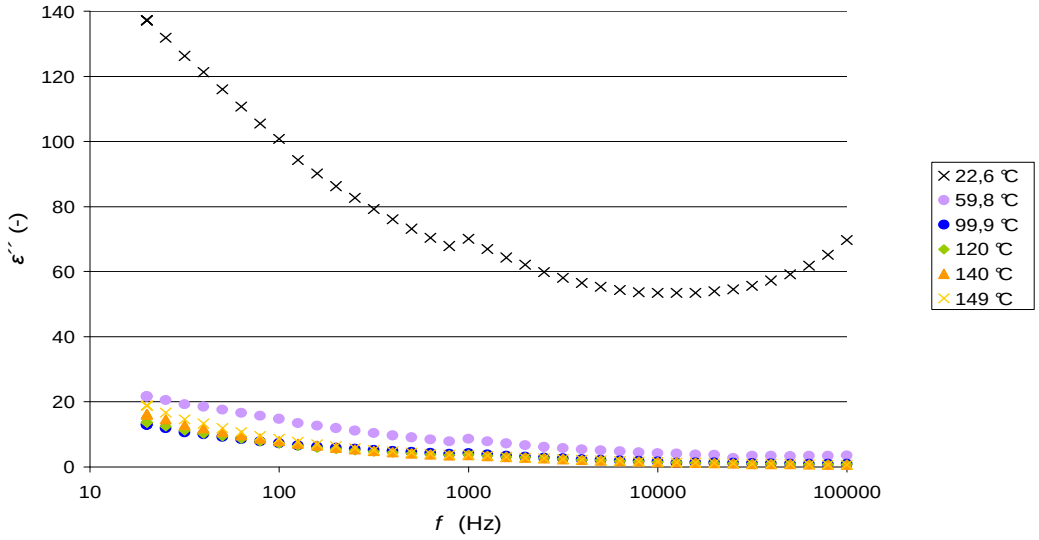
c)



d)



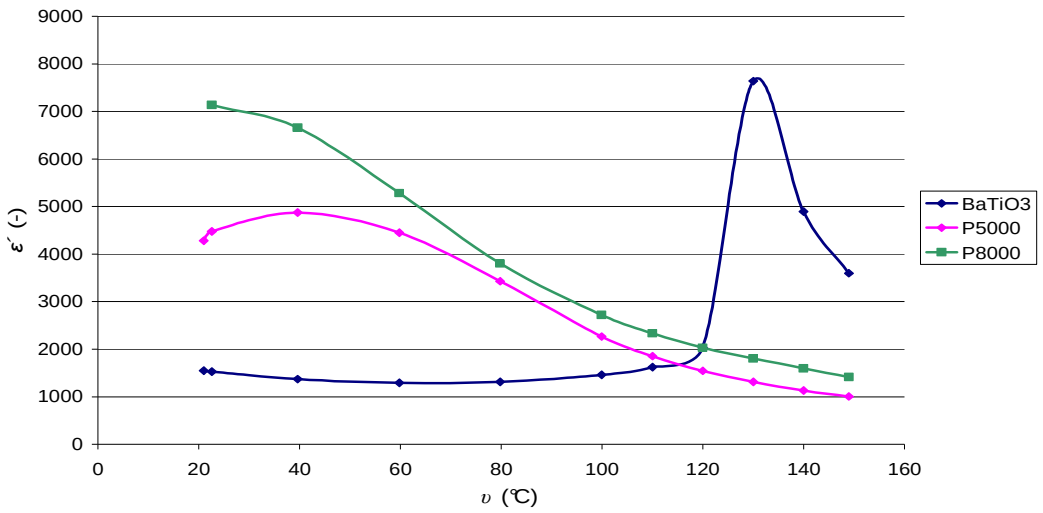
e)



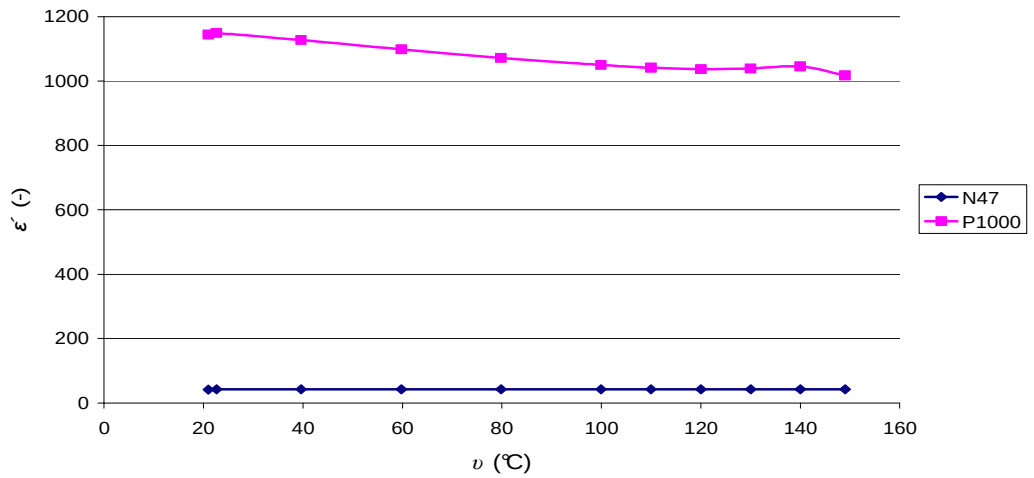
f)

Obr. 14: Kmitočtové závislosti ztrátového čísla pro různé teploty s měnícím se typem keramických vzorků $BaTiO_3$ a), P1000 b), N47 c), P5000 d) P8000 e), P10000 f)

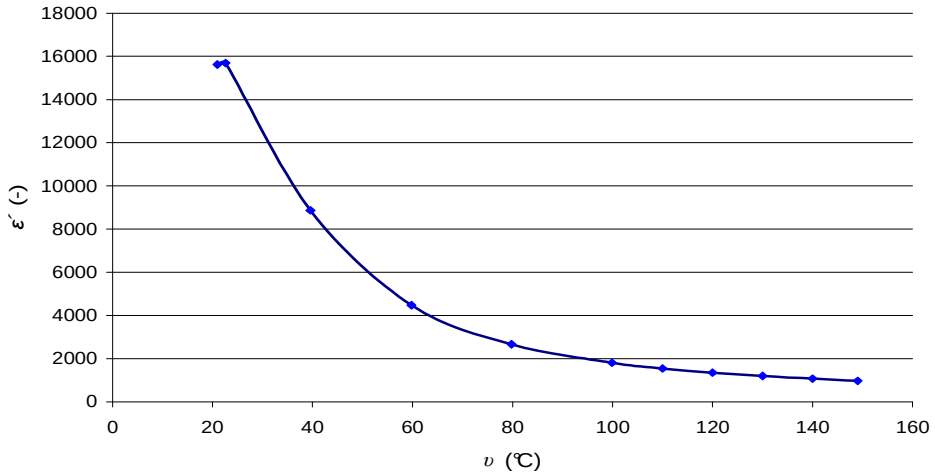
2.4.2 Teplotní závislosti složek komplexní permitivity



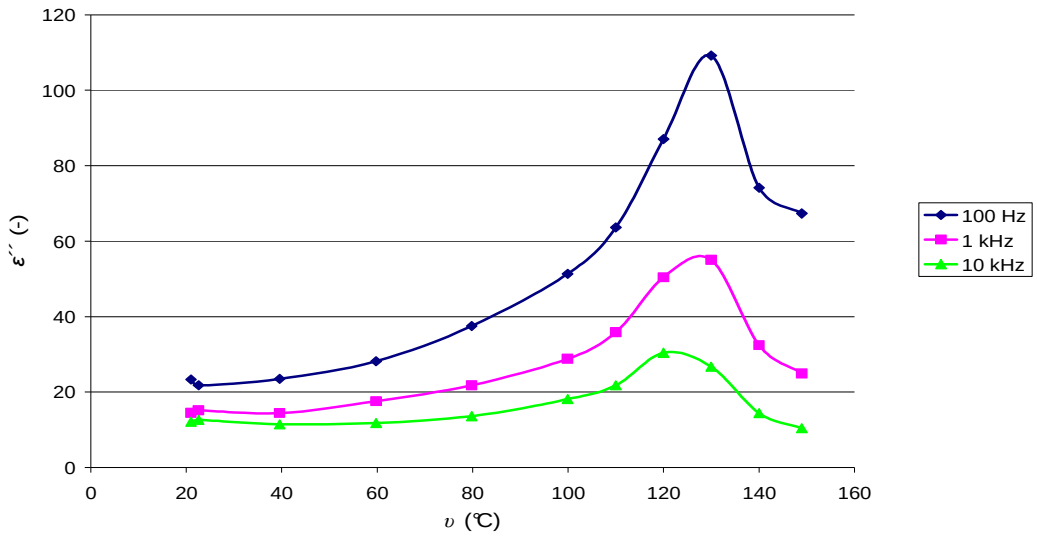
Obr. 15: Teplotní závislost relativní permitivity různých keramických vzorků při *f* = 100 Hz



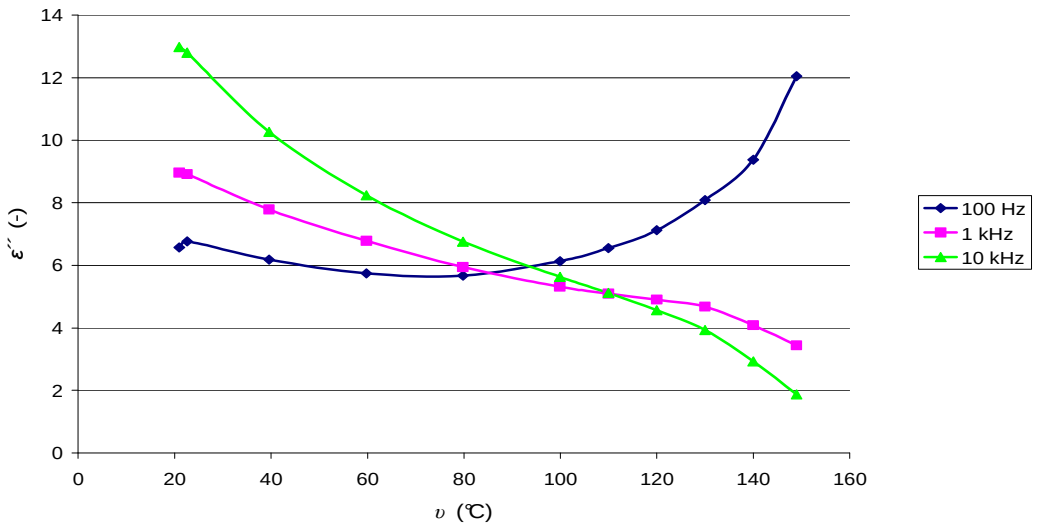
Obr. 16: Teplotní závislost relativní permitivity různých keramických vzorků při *f* = 100 Hz



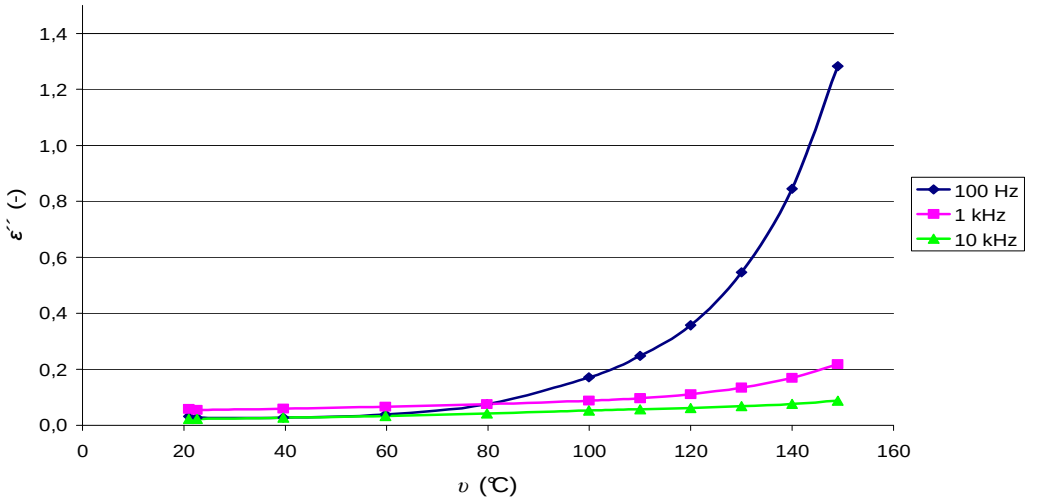
Obr. 17 Teplotní závislost relativní permitivity vzorku P10000 při *f* = 100 Hz


120
100
80
60
40
20
0
ε´´ (-)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
υ (℃)
100 Hz
1 kHz
10 kHz

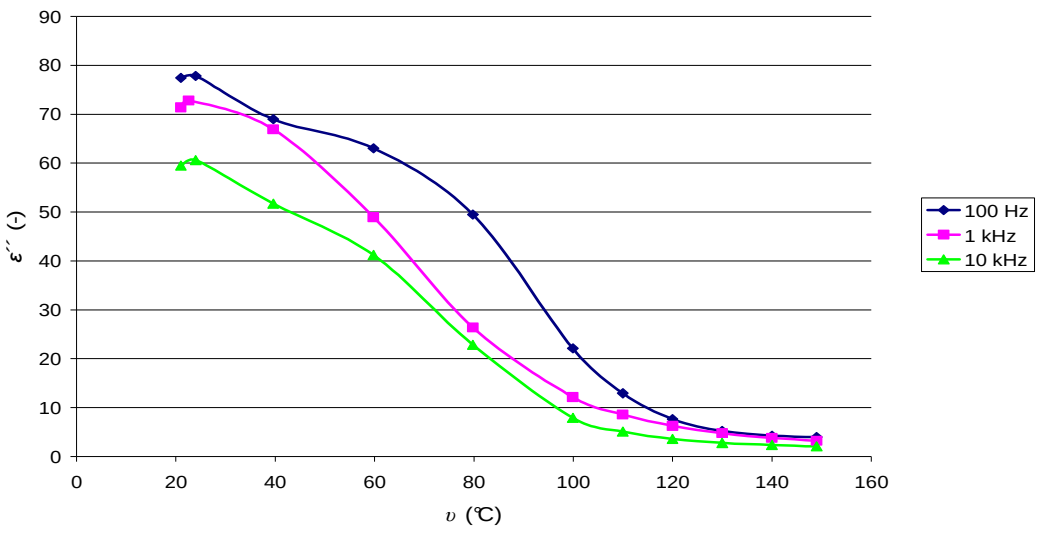
a)


14
12
10
8
6
4
2
0
ε´´ (-)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
υ (℃)
100 Hz
1 kHz
10 kHz

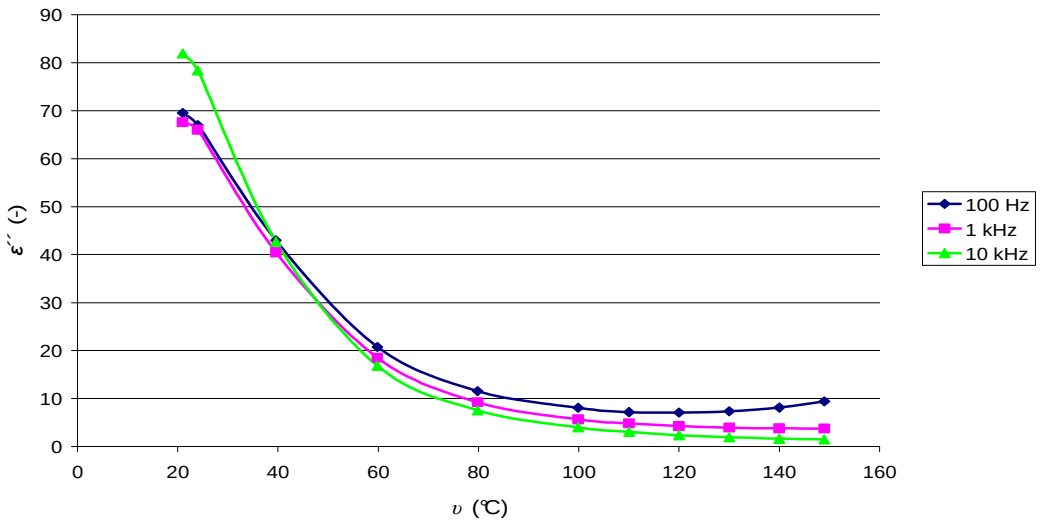
b)


1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
ε´´ (-)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
υ (℃)
100 Hz
1 kHz
10 kHz

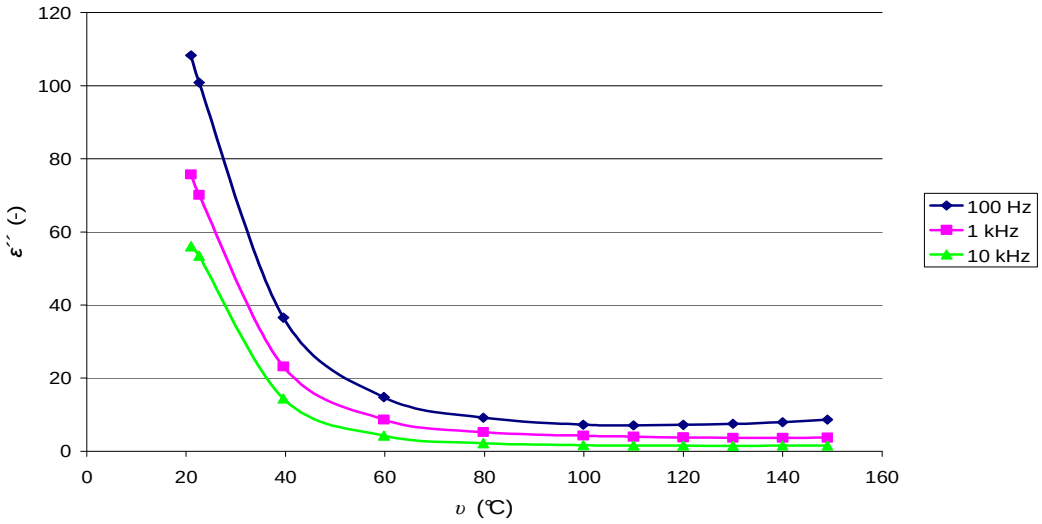
c)



d)



e)



f)

Obr. 18:Teplotní závislost ztrátového čísla pro různé frekvence s měnícím se typem keramických vzorků $BaTiO_3$ a), P1000 b), N47 c), P5000 d) P8000 e), P10000 f)

2.4.3 Stanovení Curieho-Weissových konstant a Curieho teplot pro vybrané vzorky

Jako ukázka je zde uveden příklad vypočtu pro vzorek $BaTiO_3$. Po grafickém zpracování teplotní závislosti relativní permitivity viz obr. 15 a obr. 17 byl na naměřené hodnoty aplikován Curie-Weissův zákon viz rovnice (8). Následně byl tento vztah upraven podle rovnice přímky (15) na tvar rovnice (16).

$$y = k \cdot x + q\,. \tag{15}$$

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{C_{CW}} \cdot T - \frac{T_C}{C_{CW}}\,. \tag{16}$$

Nejprve byl graficky vyjádřen průběh funkce $1/\varepsilon'$ = f(T) pro paraelektrickou oblast a z tohoto grafu byla stanovena Curieho-Weissova konstanta jako převrácená hodnota konstanty k této přímky viz obr. 19.

$$C_{CW} = \frac{1}{k} = \frac{1}{9 \cdot 10^{-6}} = 1{,}11 \cdot 10^5\ K. \tag{17}$$

Výpočet Curieho teploty nyní lze vyjádřit výpočtem

$$\varepsilon_1' = \frac{C_{CW}}{T_1 - T_C} \Rightarrow T_C = \frac{T_1 \cdot \varepsilon_1' - C_{CW}}{\varepsilon_1'} = \frac{408{,}15 \cdot 7000 - 1{,}11 \cdot 10^5}{7000} = 392{,}3\,K \Rightarrow 119{,}15\,°C. \tag{18}$$

Hodnoty Curieho teploty a Curieho – Weissovy konstanty byly ověřeny řešením soustavy rovnic:

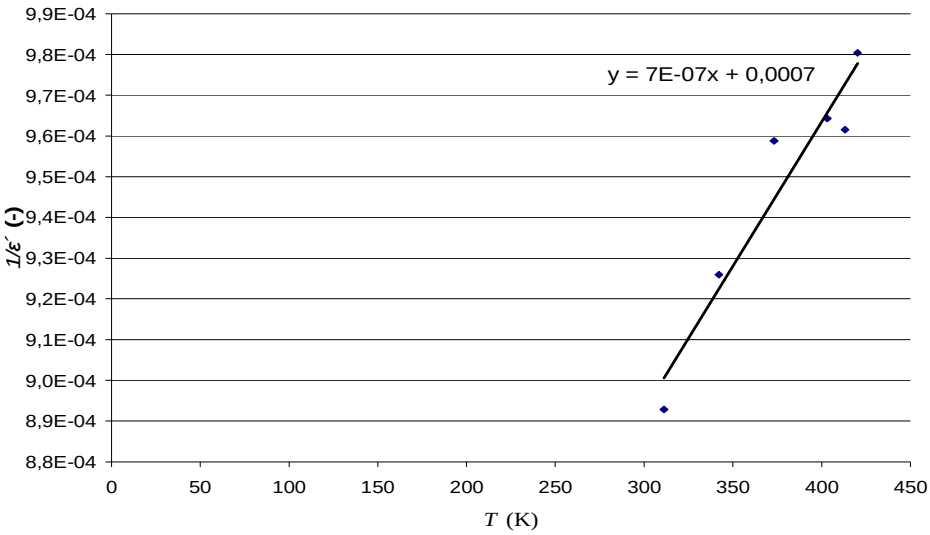
$$\begin{aligned} &1.\ \varepsilon_1' = \frac{C_{CW}}{T_1 - T_C} \Rightarrow C_{CW} = \varepsilon_1' \cdot (T_1 - T_C) \\ &2.\ \varepsilon_2' = \frac{C_{CW}}{T_2 - T_C}\,. \end{aligned} \tag{19}$$

Řešením těchto rovnic je:

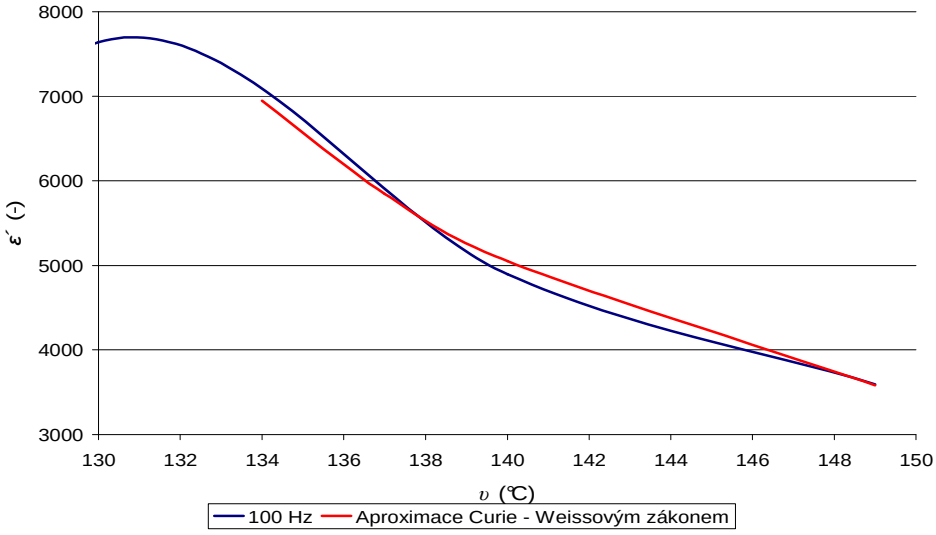
$$\begin{aligned} \varepsilon_2' &= \frac{\varepsilon_1' \cdot (T_1 - T_C)}{T_2 - T_C} \\ \varepsilon_2' \cdot (T_2 - T_C) &= \varepsilon_1' \cdot (T_1 - T_C) \\ T_C &= \frac{\varepsilon_2' \cdot T_2 - \varepsilon'_1 T_1}{\varepsilon_2' - \varepsilon_1'} \\ T_C &= \frac{4000 \cdot 420{,}15 - 7000 \cdot 408{,}15}{7000 - 4000} \\ T_C &= 392{,}15\,K \Rightarrow 119\,°C \end{aligned} \tag{20}$$

Dosazením do rovnice 19.1 získáme výpočet Curieho – Weissovy konstanty.

$$\begin{aligned} C_{CW} &= \varepsilon_1' \cdot (T_1 - T_C) \\ C_{CW} &= 7000 \cdot (408{,}15 - 392{,}15) \\ C_{CW} &= 1{,}12 \cdot 10^5\ K. \end{aligned}$$



Obr. 19: Linearizovaná paraelektrická oblast vzorku $BaTiO_3$



Obr. 20: Aproximovaná paraelektrická oblast vzorku $BaTiO_3$ Curieho - Weissovým zákonem

Tab. 3: Přehled vypočtených hodnot Curieho teploty a Curieho - Weissovy konstanty keramických vzorků

	$BaTiO_3$		P5000		P8000		P10000	
	T_C (℃)	C_{CW} (K)	T_C (℃)	C_{CW} (K)	T_C (℃)	C_{CW} (K)	T_C (℃)	C_{CW} (K)
Grafická metoda	119,50	111111	32,33	166666	3,26	250000	17,00	200000
Početní metoda	119,00	112000	28,00	142688	8,40	210392	19,30	126000
Změřeno	128,00		40,00		-		20,00	

2.4.4 Vyhodnocení naměřených a vypočtených hodnot.

Na obr. 13 a obr. 14 jsou grafické průběhy závislost relativní permitivity (obr. 13) a ztrátového čísla (obr. 14) na kmitočtu pro různé teploty s měnícím se typem keramiky. Z obr. 13 je vidět, že hodnota relativní permitivity je silně závislá na teplotě a typu vzorku. Nejvyšší hodnota byla dosažena u vzorku P10000 (obr. 13 f)) měřeného při teplotě 22,6 °C a to 15805. Nejnižší hodnota byla stanovena u vzorku N47 (obr. 13 c)) při teplotě 149 °C a to 42,1.Vliv rostoucí frekvence na velikost relativní permitivity vzorku není tak zásadní, jako vliv teploty. Z obr. 13 je patrný mírný pokles relativní permitivity při zvyšující se frekvenci u všech typů keramik.

Z hlediska frekvenční závislosti se dá konstatovat, že nejvyšších hodnot dosahují ztrátová čísla v oblasti (20 Hz až 100 Hz). Pouze u vzorku P8000 (obr. 14 e)) se ztrátové číslo zvyšuje s rostoucí frekvencí, měřeno při teplotě 22,6 °C.

Pomocí Curieho – Weissova zákona byly stanoveny graficky a výpočtem hodnoty Curieho teploty vzorků $BaTiO_3$, P5000, P8000 a P10000. Bylo zjištěno, že se vypočtené hodnoty u vzorků $BaTiO_3$ a P5000 liší až o 10 °C vůči měřeným hodnotám. K odstranění této nepřesnosti by bylo vhodné proměřit více hodnot v okolí Curieho teploty a sestavit přesnější grafy. U vzorku P8000 se nepodařilo měřením stanovit velikost Curieho teploty, protože měření probíhalo v rozsahu 22,6 °C – 150 °C. Výpočtem bylo zjištěno, že se Curieho teplota tohoto vzorku pohybuje v nižším teplotním rozsahu než bylo experimentální měření prováděno.

Paraelektrická oblast vzorku $BaTiO_3$ byla aproximována Curieho – Weissovým zákonem. Z obr. 20 je patrný nepatrný rozdíl naměřené hodnoty a aproximované.

3 Závěr

Bakalářská práce se zabývá vlastnostmi feroelektrických materiálů. Zkoumanými materiály byly vzorky keramik $BaTiO_3$, P1000, N47, P5000, P8000, P10000.

Páce je členěná do dvou základních částí. Teoretická část se zabývá fyzikální podstatou feroelektrických materiálů a jejich využití v praxi. V experimentální části bylo sestaveno pracoviště pro stanovení kapacity a ztrátového činitele vzorků feroelektrických materiálů v závislosti na frekvenci pro různé pracovní teploty. Úkolem bylo graficky stanovit teplotní a frekvenční závislosti složek komplexní permitivity a získané výsledky aproximovat Curieho – Weissovým zákonem. Bylo zjištěno, že Curieho – Weissův zákon platí pouze pro paraelektrickou oblast feroelektrických materiálů.

Výsledky měření jsou prezentovány především grafickou formou. Hodnoty relativní permitivity zkoumaných vzorků jsou nejvyšší v Curieho bodě. Vzorek $BaTiO_3$ má Curieho bod kolem 120°C, tato hodnota byla stanovena výpočtem. Zkoumané vzorky P8000 a P10000 byly během měření v paraelektrickém stavu. Důkazem je klesající hodnota relativní permitivity v závislosti na zvyšující se teplotě. U vzorků N47 a P1000 se nepodařila stanovit oblast ve které se vzorky nacházely během experimentálního měření. Důvodem byla téměř konstantní velikost relativní permitivity v závislosti na zvyšující se teplotě (obr. 16).

Během experimentu byl proveden rozsáhlý počet měření. Veškeré tabulky a grafy jsou uloženy na přiloženém CD-romu.

4 Seznam použitých zdrojů

[1] Agilent E4980A Precision LCR Meter [online]. [cit 2010-02-11]. Dostupné z WWW: <http://www.home.agilent.com/agilent/techSupport.jspx?pid=715495&pageMode=OV &cc=US&lc=eng>

[2] AHMAD, Safari. Ferroelectric Ceramcs: Processing, Propertis & Application [online]. Piscataway, NJ: Retguers University [cit. 2009-10-2]. Dostupné z WWW: <http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html>

[3] AUTOMA [online]. Praha: FCC Public, 2007 [cit 2009-11-14]. Měsíčník. Dostupné z WWW: < http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=34389>.

[4] COLOSSAL [online]. Pocomoke City,[cit. 2009-11-10]. Dostupné z WWW: <http://colossalstorage.net/home.htm>

[5] ELEKTRO [online].Praha: FCC Public, 2002 [cit. 2009-10-10]. Měsíčník. Dostupné z WWW: <http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=25211>.

[6] FUJICU [online]. Shiodome, Japan [cit. 2009-10-2]. Dostupné z WWW: <http://www.fujitsu.com/emea/services/microelectronics/fram/technology/>

[7] FUTURE ELECTRONICS [online]. Pointe Claire, QC: 2009 [cit. 2009-10-21]. Měsíčník Wirtual Magazine. Dostupné z WWW: < http://www.future-mag.com/0706/0706050.asp>

[8] HASSEDENTEUFEL, Josef et al. *Elektrotechnické materiály.* 2. vyd. Bratislava: Alfa vydavatelství technické literatury, 1978. 607 s. ISBN 80-7219-003-2.

[9] JIRÁK, Josef et al. *Materiály a technická dokumentace, Část materiály v elektrotechnice.* Brno 2003, skriptum VUT Brno. 127 s. ISBN 80-7219-003-2

[10] JORDAN, OUNAIES. *Piezoelectric Ceramics Characterization* [online]. Virginia: NASA Langley ResearchCenter, Hampton, 2001 [cit. 2009-11-27]. Dostupné z WWW: < http://historical.ncstrl.org/tr/pdf/icase/TR-2001-28.pdf >

[11] MENTLÍK, Václav. Dielektrické prvky a systémy. 1. vyd. Praha : BEN - technická literatura, 2006. 240 s. ISBN 80-7300-189-6.

[12] *PD Group* [online]. [cit. 2010-05-21]. Immersion thermostats. Dostupné z WWW: <http://www.pd-pgw.de/html/e-thermostate_e.html>.

Seznam symbolů:

C	(F)	elektrická kapacita
C_0	(F)	geometrická kapacita
C_X	(F)	měřená kapacita
C_{CW}	(K)	Curieho – Weissova konstanta
d	(mm)	průměr vzorku
D	($C.m^{-2}$)	elektrická indukce
δ	(°)	ztrátový úhel
E	($V.m^{-1}$)	intenzita el.pole
$\varepsilon', \varepsilon_r$	(-)	relativní permitivita
ε_0	($F.m^{-1}$)	permitivita vakua
f	(Hz)	frekvence
F_x, F_y	(N)	mechanická síla
h	(m)	tloušťka vzorku
K_P	($C.N^{-1}$)	piezoelektrická konstanta
P_S	($C.m^{-2}$)	vektor polarizace
P_Z	(W)	ztrátový výkon
Q	(°C)	elektrický náboj
S	(mm^2)	plocha elektrod
T_C	(°C)	Curieho teplota
$tg\ \delta$	(-)	činitel ztrát
υ	(°C)	pracovní teplota

Příloha:

Stanovení teplotní a frekvenční závislosti složek komplexní permitivity feroelektrických materiálů.

Cíl úlohy

Cílem úlohy je seznámit se s charakteristickým teplotním průběhem relativní permitivity u feroelektrických materiálů. U vybraných elektrotechnických keramik stanovit pomocí Curieho rovnice Curieho teplotu a Curie – Weissovu konstantu této rovnice.

Zadání:

- U vybraných vzorků elektrotechnické keramiky proměřte teplotní závislost ε' a tg δ v rozsahu 20 °C až 150 °C. Měřte při teplotách 20 °C, 30 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C, 110 °C, 115 °C, 120°C, 130 °C, 140°C, 150°C pro frekvenční rozsah 10 Hz až 100 kHz.
- Z naměřených hodnot sestavte grafické závislosti ε' = f(υ) a ε'' = f(υ) pro konstantní frekvenci 100 Hz.
- Stanovte grafickou metodou pro vzorky $BaTiO_3$, P5000 a P10000 konstanty Curieho – Weissovy rovnice a následně určite Curieho teplotu těchto tří vzorků.

Vzorky:

č. vzorku/ Obchodní název vzorku	1/$BaTiO_3$	2/P1000	3/N47	4/P5000	5/P8000	6/P10000
průměr *d* (mm)	17,1	10,0	20,1	25,1	10,3	15,5
tloušťka *h* (mm)	2,5	4,0	1,1	4,9	3,9	4,9

Teoretický úvod:

Jedním z hlavních projevů feroelektrických látek je jejich charakteristický průběh relativní permitivity v závislosti na teplotě. Nejvyšších hodnot relativní permitivita dosahuje při Curieho teplotě. Curieho bod, nebo Curieho teplota T_C je charakteristická pro feroelektrické a feromagnetické látky. Vyznačuje se tím, že při překročení kritické hodnoty T_C látka ztrácí své feroelektrické (feromagnetické) vlastnosti. U feroelektrik dojde k narušení vnitřního uspořádání nábojů. Což má za následek ztrátu spontánní polarizace a pokles relativní permitivity. Látka přechází z tetragonální (teplota okolí) do kubické (teploty nad 115°C pro $BaTiO_3$) krystalografické soustavy. Tento pokles se řídí Curieho – Weissovým zákonem ve tvaru:

$$\varepsilon' = \frac{C_{CW}}{T - T_C},$$

kde C_{CW} je Curieho - Weissova konstanta a T_C je Curieho teplota.

V praxi se feroelektrické materiály využívají v nových typech pamětí. FRAM (ferroelectric random access memory) je stálá pamět, užívající feroelektrický film jako plochu pro ukládání dat. Hlavní výhody jsou vysoká rychlost zápisu a nízká spotřeba.

Teplotní vlastnosti feroelektrického materiálu jsou zásadní pro chování kapacity kondenzátorů. Kondenzátory třídy I obsahují dielektrikum s malou hodnotou relativní permitivity, ale jsou teplotně stabilní. Opakem jsou kondenzátory třídy II, které obsahují dielektrikum s vysokou hodnotou relativní permitivity, ovšem její hodnota je velmi závislá na teplotě.

Přidáním vhodné látky např. $SrTiO_3$ dochází k posunu Curieho teploty směrem k nižším hodnotám. Teplotní charakter závislosti relativní permitivity je zachován. $SrTiO_3$ je nazýván posouvačem.

Měřící metoda:

Relativní permitivita a ztrátový činitel se určí pomocí automatického RLC metru Agilent E4980A. Vzorky jsou kruhového průřezu opatřené vývody. Vzniklý kondenzátor umožňuje přímé měření kapacity C_X. a ztrátového činitele tg δ . Výpočet relativní permitivity se stanoví:

$$\varepsilon' = \frac{C_X}{C_0},$$

kde C_0 je geometrická kapacita vzorku a je určena rovnicí

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4 \cdot h},$$

kde d je průměr vzorku a h je tloušťka vzorku.

Ztrátové číslo udává ztráty v dielektriku a je dáno vztahem:

$$\varepsilon'' = \mathrm{tg}\,\delta \cdot \varepsilon'.$$

Vzorky jsou vloženy do olejové lázně, která je zahřívána ponorným termostatem Medingen E5s. Hodnota relativní permitivity je velmi závislá na teplotě. Proto je vhodné v teplotní oblasti Curieho bodu dbát na dostatečné prohřátí vzorků, aby nedošlo ke zkreslení výsledné charakteristiky. Doporučená doba je 10 – 15 min.

Postup měření:

1. Stanovte geometrickou kapacitu vzorků $BaTiO_3$, P5000 a P10000.

2. Vložte vzorky do olejové lázně a pomocí termostatu nastavte požadovanou teplotu a nechte vzorky dostatečnou dobu prohřát.

3. Spusťte na ploše PC obslužný program RLC metru Agilent E4980A.

4. Nastavte frekvenční rozsah měření 10 Hz až 100 kHz (10 hodnot na dekádu), zvolte měření kapacity a ztrátového činitele (CPD) a spusťte měření pomocí tlačítka START. Automaticky se spustí okno programu MS Excel, hodnoty měřené kapacity C_X. a ztrátového činitele tg δ jsou automaticky zapisovány do tohoto programu. Po každém měření při určité teplotě si ukládejte hodnoty.

5. Kroky 2) a 4) opakujte pro všechny měřené vzorky.

6. Pomocí vztahu $\varepsilon' = \frac{C_X}{C_0}$ stanovte hodnotu relativní permitivity a pomocí vztahu $\varepsilon'' = \mathrm{tg}\,\delta \cdot \varepsilon'$ stanovte hodnotu ztrátového čísla.

7. Z naměřených hodnot sestavte grafy dle zadání $\varepsilon' = f(\upsilon)$, $\varepsilon'' = f(\upsilon)$ pro konstantní frekvenci 100 Hz a $\varepsilon' = f(f)$, $\varepsilon'' = f(f)$ pro teploty 30 °C, 60 °C, 100 °C, 120 °C a 150 °C vybraných vzorků.

8. Graficky vyjádřete průběhy funkce $1/\varepsilon' = f(T)$ pro paraelektrickou oblast vzorku a grafickou metodou určete konstanty Curieho – Weissovy rovnice, tj. Curieho teplotu a Curieho- Weissovu konstantu pro vybrané vzorky.