



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta Elektrotechnická

Katedra ekonomiky, manažerství a humanitních věd

Dielektrická spektroskopie ferroelektrických keramik

Dielectric Spectroscopy of Ferroelectric Ceramics

Bakalářská práce

Studijní program: Elektrotechnika, energetika a management

Studijní obor: Elektrotechnika a management

Vedoucí práce: Ing. Josef Sedláček, CSc.

Tomáš Hudec
Praha 2018



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Hudec** Jméno: **Tomáš** Osobní číslo: **457227**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra ekonomiky, manažerství a humanitních věd**
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**
Studijní obor: **Elektrotechnika a management**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Dielektrická spektroskopie ferroelektrických keramik

Název bakalářské práce anglicky:

Dielectric Spectroscopy of Ferroelectric Ceramics

Pokyny pro vypracování:

1. Formou literární rešerše zpracujte přehled nejrozšířenějších ferroelektrik. Podrobněji se seznámte se systémem titaničitanu barnatého (BTO).
2. Uveďte přehled nejvýznamnějších parametrů ferroelektrik a metody jejich měření.
3. Navrhněte a vytvořte vhodný elektroodový systém na dodaných vzorcích BTO vyrobených metodou plasmového stříkání a metodou SPS.
4. Proveďte dielektrickou spektroskopii na obou typech vzorků a získané parametry porovnejte.
5. Porovnejte ekonomickou náročnost výroby keramického materiálu vyrobeného metodou plasmového stříkání a metodou Spark Plasma Sintering .

Seznam doporučené literatury:

- [1] KWAN, CH., K., Dielectric Phenomena in Solids; Elsevier Academic Press: USA, 2004. ISBN 0-12-398581-8
[2] RICHERSON, D., W., Modern Ceramic Engineering; CRC Press Taylor & Francis Group: USA, 2006. ISBN 1-57444-693-2
[2] PECHERSKAYA, E. A., The Use of the Sawyer-Tower Method and its Modifications to Measure the Electrical Parameters of Ferroelectric Materials, Measurement Techniques, Vol. 50, No. 10, 2007, <https://link.springer.com/article/10.1007/s11018-007-0205-1>.
[3] RAŠKA, J., Modelování a aproximace absorpčních dějů v dielektrických materiálech, diplomová práce, FEKT Brno, 2015, https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=102791

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Josef Sedláček, CSc., katedra elektrotechnologie FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **26.01.2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **25.05.2018**

Platnost zadání bakalářské práce: **30.09.2019**

Ing. Josef Sedláček, CSc.
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.
podpis díkání(ky)

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne

Podpis

Tomáš Hudec

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé práce Ing. Josefovi Sedláčkovi, CSc. za studijní materiály, cenné rady, zajímavé postřehy a přínosné osobní konzultace. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Pavlu Ctiborovi, Ph.D. za věcné připomínky k mé práci a Ústavu fyziky plazmatu Akademie Věd České Republiky za ochotu a poskytnuté informace.

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá porovnáním keramických materiálů, vytvořených různými technologickými procesy. Na začátek práce jsou řazeny teoretické kapitoly věnované popisu polarizačních dějů. Následuje kapitola zaměřená na ferroelektrické materiály se zaměřením na titaničitan barnatý. V poslední teoretické sekci je stručný popis metod výroby keramických materiálů.

Praktická část porovnává jednotlivé vzorky na základě výsledků elektrického měření a pozorování elektronovým mikroskopem. Závěr praktické části patří porovnání ekonomické náročnosti dvou metod výroby keramických materiálů.

Klíčová slova

Titaničitan barnatý, polarizace, permitivita, ztrátový činitel, konvenční slinování, Spark Plasma Sintering, plazmové stříkání

Abstract

This Bachelor thesis deals with the comparison of ceramic materials, which were made under different conditions. At the beginning, there are theoretical chapters concerning the description of polarization processes. Following section is related to ferroelectric ceramics, more specifically to Barium Titanate. Last theoretical part briefly explains technological processes of ceramic materials preparation.

Subsequent parts cover electrical measurement and sample observation using an electron microscope. The final section compares economical aspects of two technological processes.

Key words

Barium Titanate, polarization, permittivity, loss factor, multi-step sintering, Spark Plasma Sintering, Plasma torch

Obsah

| | |
|---|-----------|
| Úvod..... | 7 |
| 1 Polarizace dielektrika..... | 8 |
| 1.1 Mikroskopický a makroskopický pohled na polarizaci dielektrika | 8 |
| 1.2 Polarizační procesy | 10 |
| 1.2.1 Maxwell-Wagnerova polarizace | 12 |
| 1.3 Význačné dielektrické parametry | 14 |
| 2 Feroelektrika | 15 |
| 2.1 BaTiO ₃ – Titaničitan barnatý | 17 |
| 2.2 Piezoelektrické vlastnosti | 19 |
| 2.3 Pyroelektrické vlastnosti | 20 |
| 3 Technologie výroby keramických materiálů | 21 |
| 3.1 Konvenční slinování | 21 |
| 3.2 Spark Plasma Sintering | 21 |
| 3.3 Plazmové stříkání | 24 |
| 4 Praktická část | 26 |
| 4.1 Měřicí pracoviště | 26 |
| 4.2 Zkušební vzorky | 26 |
| 4.3 Postup měření | 28 |
| 4.3.1 Příklad výpočtu relativní permitivity a objemové rezistivity | 29 |
| 4.4 Zpracování naměřených dat | 30 |
| 4.4.1 Konvenčně slinutý | 30 |
| 4.4.2 SPS-1200 | 34 |
| 4.4.3 SPS- 950 | 38 |
| 4.4.4 WSP | 42 |
| 4.4.5 Komerční vzorek | 46 |
| 5 Porovnání ekonomické náročnosti metod výroby keramického materiálu | 50 |
| 6 Závěr | 57 |
| Citovaná literatura | 58 |
| Použité symboly | 60 |

Úvod

Dielektrická spektroskopie představuje odraz dějů, odehrávajících se na úrovni atomové struktury látky, na makroskopické vnímání daného materiálu. Jinými slovy se jedná o změny pozorovatelné z makroskopického hlediska, zapříčiněné mikroskopickými změnami struktury.

Cílem této bakalářské práce je teoretický popis feroelektrických keramik, se zaměřením na titaničitan barnatý, jenž je v dnešní době hojně používaným zástupcem feroelektrických materiálů. Tyto materiály jsou speciální jednak pro feroelektrické vlastnosti, ovšem také pro vlastnosti piezoelektrické a pyroelektrické. Titaničitan barnatý má tudíž velmi široké spektrum využití, od nejrůznějších typů senzorů, až po FRAM paměti a vysokokapacitní kondenzátory, v dnešní době je tím pádem značně testovaným materiálem. Kromě titaničitanu barnatého patří do skupiny feroelektrik také KH_2PO_4 , PbTiO_3 , LiNbO_3 , PbZrO_3 nebo PVDF.

Stěžejním bodem teoretické části této práce je kromě popisu polarizačních dějů a feroelektrických materiálů, teoretický popis Maxwell-Wagnerovy polarizace, ta představuje zvláštní typ polarizačního děje, jenž není doposud do detailů prozkoumán.

Praktickou částí této práce je porovnání odlišných technologií výroby na základě měření nejvýznamnějších parametrů dielektrických materiálů, a to jejich frekvenčních i teplotních závislostí. Kromě měření dielektrické konstanty a ztrátového činitele jsou technologie porovnány taktéž za pomoci elektronového mikroskopu.

S praktickou částí je dále úzce spjata část ekonomická, v níž jsou technologie – Spark Plasma Sintering (SPS) a plazmové stříkání porovnávány z hlediska ekonomických aspektů.

1 Polarizace dielektrika

Polarizace je proces, při kterém dochází k vychýlení vázaných nosičů elektrického náboje z rovnovážné polohy, za účasti elektrického pole [1]. Pro pochopení celého procesu je nutné rozumět jednak mikroskopickému pohledu, jenž představuje teoretický popis problematiky na úrovni atomové struktury látek. Také však je nutné pochopit makroskopický pohled, ten reprezentuje celkovou polarizaci dielektrika, bez toho aby nás více zajímala vnitřní stavba atomů a molekul [2].

1.1 Mikroskopický a makroskopický pohled na polarizaci dielektrika

V případě nepolárních látek dochází ke vzniku indukovaných elektrických dipólů, v důsledku působení elektrického pole na daný materiál. Z hlediska atomové struktury látky, dochází ke vzájemnému vychýlení kladného a záporného náboje [3]. Pro mikroskopický popis je význačným aspektem dipólový moment \vec{p} – ten je definován jako

$$\vec{p} = Q \cdot \vec{d} \quad [C \cdot m] \quad (1)$$

kde Q představuje elektrický náboj a \vec{d} vzdálenost, o kterou se vůči sobě elektrické náboje posunuly v určitém směru. Vzhledem ke skutečnosti, že ovšem není reálné spočítat jednotlivé dipóly v daném materiálu, tak nás více zajímá makroskopický pohled a tudíž polarizace dielektrika \vec{P} . Polarizace je charakterizována jako suma všech dipólových momentů, natočených v jednom směru, vztažených na velmi malý objem V , je reprezentována vztahem

$$\vec{P} = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\sum \vec{p}}{V} \quad [C \cdot m^{-2}] \quad (2)$$

Polarizace \vec{P} , stejně jako elektrická indukce \vec{D} , je zprostředkována vázanými nosiči náboje. Jinými slovy, po připojení napětí do obvodu, ve kterém se nachází deskový kondenzátor vyplněný dielektrickým materiálem, dojde ke vzniku elektrického pole [3]. Obě veličiny jsou tudíž spjaté s intenzitou elektrického pole \vec{E} , pro polarizaci platí

$$\vec{P} = \chi \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad [C \cdot m^{-2}] \quad (3)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ a χ představuje bezrozměrnou veličinu, zvanou elektrická susceptibilita.

Pro elektrickou indukci platí

$$\vec{D} = \vec{E} \cdot \varepsilon_0 + \vec{P} \quad [C \cdot m^{-2}] \quad (4)$$

Zároveň koeficient polarizace neboli elektrická susceptibilita je dána

$$\chi + 1 = \varepsilon_r \quad [-] \quad (5)$$

Za těchto předpokladů jsme schopni získat jednu z nejpodstatnějších makroskopických konstant popisujících dielektrikum - **relativní permitivitu**, také nazývanou jako dielektrickou konstantu.

Deskové kondenzátory jsou typickým prvkem pro užití dielektrik, potom lze ε_r chápat jako schopnost, vázat elektrostatickými silami volné nosiče náboje na elektrodách kondenzátoru [3]. Také proto je relativní permitivita nejčastěji popisována rovnicí

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad [-] \quad (6)$$

kde C je kapacita kondenzátoru s daným dielektrikem uvnitř a C_0 je kapacita rozměrově totožného vakuového kondenzátoru.

Před jednotlivými polarizačními procesy, je ještě nutné popsat velmi podstatnou rovnicí používanou pro popis dielektrických, respektive feroelektrických materiálů. Jedná se o **komplexní relativní permitivitu**, ta je definována jako

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad [-] \quad (7)$$

kde reálná složka představuje relativní permitivitu ε_r a imaginární část charakterizuje dielektrické ztráty, respektive ztrátové číslo.

V každém dielektriku, vznikají při vložení materiálu do střídavého elektrického pole ztráty a ty jsou reprezentovány **ztrátovým činitelem $\text{tg } \delta$** . V ideálním kondenzátoru proud časově předbíhá napětí o 90° , v takovém to případě, by se jednalo o bezztrátové dielektrikum. V reálném dielektriku, se však proud vždy zpožďuje za ideální hodnotou proudu a právě hodnota, chybějící do 90° představuje úhel δ [4]. Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ je popsán rovnicí

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad [-] \quad (8)$$

Pro výpočet $\text{tg } \delta$, bývá dielektrikum nahrazeno paralelní nebo sériovou RC kombinací, ze které lze následně ztrátový činitel vypočítat. Paralelní či sériová kombinace se volí v závislosti na předpokládaných parametrech dielektrika [5].

Reálný kondenzátor mající konečnou velikost elektrického odporu, bývá obvykle nahrazen kombinací paralelní. Ztrátový činitel je poté vyjádřen jako podíl proudu tekoucího rezistorem a proudem protékajícího paralelní větví (Maxwellův posuvný proud), tudíž kondenzátorem. Oba proudy jsou dále vyjádřeny pomocí Ohmova zákona [9].

Na celkových ztrátách v dielektriku se kromě vodivostních ztrát realizovaných volnými nosiči náboje, které se vyskytují ve všech materiálech, jimiž prochází elektrický proud, též známé jako Jouleovy ztráty, mohou významně podílet také ztráty polarizační. Polarizační ztráty závisí na vnitřní struktuře látky, respektive na tom, které polarizační děje se v dielektriku odehrávají.

1.2 Polarizační procesy

V dielektrikách se vyskytuje hned několik polarizačních procesů, ty závisí právě na tom, o jaký typ dielektrického materiálu se jedná. Důležité je zmínit, že výsledná polarizace je rovna sumě všech dílčích polarizací, vyskytujících se v daném materiálu.

Elektronová polarizace – působení elektrického pole na dielektrický materiál vyvolá deformaci původně neutrálního rozložení elektronů v orbitalech. Jinými slovy se jedná o posunutí těžiště záporného náboje elektronového obalu vůči těžišti kladného jádra atomu. Tento proces je velmi rychlý a jeho relaxační doba je řádově asi 10^{-15} s. Z čehož plyne, že jde o téměř bezztrátovou polarizaci [6].

Iontová polarizace – vzniká při působení elektrického pole na dielektrický materiál, mající ionty uvnitř krystalové struktury. V tomto případě vytváří ionty obsazené uvnitř krystalové mřížky dipóly. Působení elektrického pole vyvolá deformaci mřížky, což způsobí posun těchto iontů směrem k sobě, či od sebe. Směr smrštění, či oddálení je závislý na směru aplikovaného elektrického pole. Vzhledem k tomu, že ionty mají větší hmotnost, je také doba ustálení delší a to přibližně 10^{-13} s, polarizace tudíž není doprovázena výraznějšími ztrátami [9].

Oba výše jmenované procesy jsou někdy také označovány jako pružné polarizace, neboť v okamžiku, kdy zanikne \vec{E} , dojde současně k zániku obou polarizačních procesů. Zároveň jsou tyto procesy téměř nezávislé na teplotě a na frekvenci [1].

Kromě dipólů indukovaných elektrickým polem, existují také permanentní dipóly vyskytující se u polárních molekul. Jedná se o atomy molekul, vázané iontovou vazbou, čímž dochází k permanentnímu posunutí centra kladného a záporného náboje, doprovázeného vznikem dipólu.

Orientační polarizace – tento typ polarizace se vyskytuje pouze v materiálech, majících nesymetrické rozložení kladného a záporného náboje uvnitř molekul. Hovoříme tedy o materiálech, jež mají výše zmíněné permanentní dipóly, ty jsou pak nuceny se natáčet ve směru působení intenzity elektrického pole \vec{E} . Nutno dodat, že dipóly se v pevných látkách nemohou natáčet ve všech směrech působícího \vec{E} , nýbrž pouze v několika určitých směrech, daných krystalovou strukturou látky.

Při rotačním pohybu ve směru elektrického pole musí permanentní dipóly překonávat jednak vazbové síly mezi jednotlivými molekulami, ale také vibrace krystalové mřížky a s tím spjatý tepelný pohyb molekul. Orientační, někdy také dipólová polarizace, je proto výrazně spojena s dielektrickými ztrátami, které narůstají s rostoucí frekvencí působícího elektrického pole.

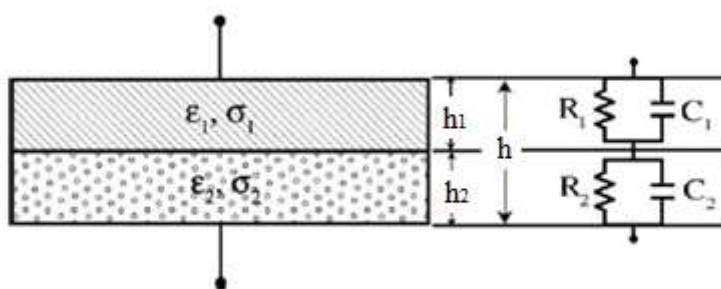
Neustálým rotačním pohybem dochází k disipaci energie ve formě tepla, proces je tudíž výrazně ovlivněn také teplotou. Dipólovou polarizaci řadíme mezi relaxační polarizace, neboli polarizace charakterizované relaxační dobou τ , ta udává, za jakou dobu se dipóly vrátí zpátky do svých rovnovážných poloh, po vyjmutí z elektrického pole. Časové ustálení se u této polarizace může velmi lišit [1], [6].

Spontánní polarizace – vyskytuje se pouze u feroelektrických materiálů a jen za určitých podmínek. Na rozdíl od předchozích polarizací, vzniká bez přítomnosti vnějšího elektrického pole, uvnitř takzvaných domén. Oproti polárním látkám disponujícím permanentními dipóly, jsou feroelektrika známa svou hysterezní smyčkou (bližší popsání v sekci 2), z toho vyplývá, že může dojít k reverzaci natočení dipólových momentů [6]. Tato polarizace bude podrobněji probrána v části - 2. Feroelektrika.

1.2.1 Maxwell-Wagnerova polarizace

Nyní se dostáváme k polarizaci, která nebyla zmíněna v sekci 1.2, a to proto, že se jedná o speciální typ polarizace, odehrávající se v nehomogenních dielektrikách. Všechny dříve jmenované polarizační procesy byly vyvolány vázanými náboji, tedy náboji, které jsou vázány vazbovými silami uvnitř atomů a molekul a jsou tím pádem za normálních podmínek neoddělitelné. Existuje však typ polarizace, jenž není tvořen vázanými náboji, nýbrž volnými nosiči náboje, uvězněnými v objemu nehomogenního dielektrika [6], [7].

Maxwell-Wagnerova polarizace, dále jen jako MW polarizace, je také proto někdy nazývána mezi-
vrstvou, nebo také migrační polarizace. Na obr. 1 se nyní pokusím tuto problematiku přiblížit.



Obr. 1: Dva rozdílné dielektrické materiály uvnitř kondenzátoru [8]

Z obr. 1 je patrné, že mezi paralelní desky kondenzátoru byly vloženy dva materiály s rozdílnou permitivitou a konduktivitou σ , reprezentující nehomogenní dielektrikum. Přiložením napětí na desky kondenzátoru dochází k nahromadění náboje na deskách, ale proto, že se nejedná o dokonalé dielektrikum, jsou některé volné nosiče náboje, kterými jsou elektrony, díry a ionty, schopny se pohybovat uvnitř materiálu. Zjednodušeně řečeno, pohyb volných nosičů náboje teoreticky může probíhat, dokud se náboje nezbrzdí kupříkladu na rozhraní materiálů, nebo na strukturních poruchách, kterými mohou být vakance, dislokace a podobně. Tyto uvězněné náboje, tedy mohou vytvářet silná elektrická pole uvnitř dielektrika a přispívat tak velmi výrazně ke zvýšení permitivity. Na druhé straně však současně zvyšují ztráty v samotném dielektriku [7].

V pravé části obr. 1, je znázorněn zjednodušený ekvivalentní obvod levé části. Výpočtem sérioparalelních kombinací admitancí RC obvodů, se lze dopočítat k následujícím vztahům relativní permitivity a konduktivity [6].

$$\varepsilon_r = \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot h}{\sigma_1 \cdot h_2 + \sigma_2 \cdot h_1} \right) \frac{\tau_1 + \tau_2 + \omega^2 \cdot \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad [-] \quad (9)$$

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot h}{\sigma_1 \cdot h_2 + \sigma_2 \cdot h_1} \right) \frac{1 - \omega^2 \cdot \tau_1 \cdot \tau_2 + \omega^2 \cdot \tau_1 \cdot \tau + \omega^2 \cdot \tau_2 \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad [S \cdot m^{-1}] \quad (10)$$

kde $\sigma_{1,2}$ jsou konduktivity příslušných materiálů, $h_{1,2}$ jsou tloušťky příslušných materiálů, ω je úhlová frekvence, τ představuje relaxační dobu dielektrika a $\tau_{1,2}$ jsou časové konstanty RC obvodů.

MW polarizace se tedy vyskytuje na rozhraní dvou dielektrik s rozdílnou konduktivitou, to je z toho důvodu, že je třeba odlišná velikost napětí pro to, aby mohly volné nosiče náboje, respektive proud protéct skrz daný materiál, jak naznačuje zjednodušený model na obr. 1. Reálně představuje prostředí s rozdílnou konduktivitou například oxidační vrstva mezi jednotlivými zrny materiálu. Z rovnice (9), je patrné, že v případě velmi vysokých frekvencí $\omega \rightarrow \infty$, relativní permitivita není ovlivněna MW polarizací, neboť ta ve vysokofrekvenční oblasti zaniká a její hodnota, je tím pádem závislá pouze na polarizačních procesech zmíněných v sekci 1.2.

Z toho vyplývá závěr, že MW polarizace se vyskytuje pouze při nízkých frekvencích. Pokud stanovíme zjednodušující předpoklad $\omega \rightarrow 0$, pak je z rovnic (9), (10) patrné, že dojde ke zvýšení relativní permitivity a zároveň konduktivity [8].

Víme, že obecně platí pro impedanci kondenzátoru vztah $Z = \frac{1}{j\omega C}$, kde ω je zmiňovaná úhlová frekvence a C je kapacita příslušného kondenzátoru. Lze si tedy představit situaci tak, že při vysokých frekvencích má impedance zanedbatelně nízkou hodnotu a kondenzátor se tudíž chová jako zkrat.

Pokud však mluvíme o nízkých frekvencích, dosahuje impedance velmi vysoké, avšak konečné hodnoty. V přítomnosti vnějšího elektrického pole, dochází v případě MW polarizace k pohybu volných nosičů (reprezentující elektrický proud) objemem dielektrika. Tento proces, v závislosti na stupni nehomogenity dielektrika (počtu hranic zrn nebo mezi-vrstvových rozhraní) probíhá velmi pomalu, protože jsou nosiče strukturními poruchami daného materiálu značně brzděny a dochází tak ke zdánlivému nárůstu hodnoty relativní permitivity.

1.3 Význačné dielektrické parametry

V sekci 1.1 byla popsána dielektrická konstanta a ztrátový činitel, nicméně kromě těchto veličin posuzujeme dielektrický materiál rovněž dle jeho měrného elektrického odporu neboli rezistivity, tu dále dělíme na vnitřní, neboli objemovou a povrchovou.

Objemová rezistivita je definována jako hodnota odporu krychle o hraně jednoho metru daného materiálu, mezi jehož protilehlými stěnami protéká proud [9]. Obecně platí:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{h} \quad [\Omega \cdot m] \quad (11)$$

kde R je izolační odpor, což je hodnota vypočtená dle Ohmova zákona, S je plocha protilehlých elektrod a h je tloušťka vzorku.

V případě pevných dielektrik se ovšem uplatňuje také **povrchová rezistivita**, jež doslova určuje měrný elektrický odpor povrchu, tudíž velikost elektrického náboje, který protéká po povrchu daného materiálu. Platí po ni následující vztah:

$$\rho_p = R_p \cdot \frac{l}{t} \quad [\Omega] \quad (12)$$

kde R_p je povrchový elektrický odpor, naměřený mezi dvěma elektrodami, l je obvod měřicí elektrody a t je vzdálenost měřicí a ochranné elektrody (tříelektrodový měřicí systém je detailněji popsán v části 4.2) [9].

2 Feroelektrika

Název feroelektrika vznikl jako analogie feromagnetik, neboť vykazují velmi podobné vlastnosti, i přesto, že se nejedná o látky obsahující atomy železa. Především se jedná o spontánní polarizaci, která je charakteristická existencí domén, ve kterých se shoduje orientace vektoru dielektrické polarizace a její závislost na intenzitě elektrického pole ve formě hysterezní smyčky, jež je tolik typická pro feromagnetické materiály. Kromě těchto vlastností vykazují feroelektrika také piezoelektrické a pyroelektrické chování, tyto vlastnosti jsou popsány později v sekcích 2.2, 2.3.

V části zabývající se polarizačními procesy bylo řečeno, že celková polarizace je rovna součtu všech dílčích polarizací. Z těch se poté odvíjí výsledná permitivita daného materiálu. Permitivita ϵ představuje součin permitivity vakua ϵ_0 a relativní permitivity ϵ_r . U většiny látek se permitivita pohybuje v intervalu od jedné do sta. Feroelektrika ovšem vykazují velmi vysoké hodnoty dielektrické konstanty a to až k hodnotě 10^5 , to je způsobeno spontánní polarizací [4].

Spontánní polarizace existuje pouze u látek, které mají nesymetrickou krystalovou strukturu, a vzniká právě tehdy, pokud dojde k přechodu z jednoho typu krystalové mřížky na jiný. Tento fázový přechod z paraelektrické na feroelektrickou fázi nastává, pod kritickou teplotou, zvanou **Curieova teplota**. Paralelektrika vykazují nepolární vlastnosti, tudíž nulovou spontánní polarizaci. Feroelektrika v blízkosti fázového přechodu dosahují maximálních hodnot permitivity.

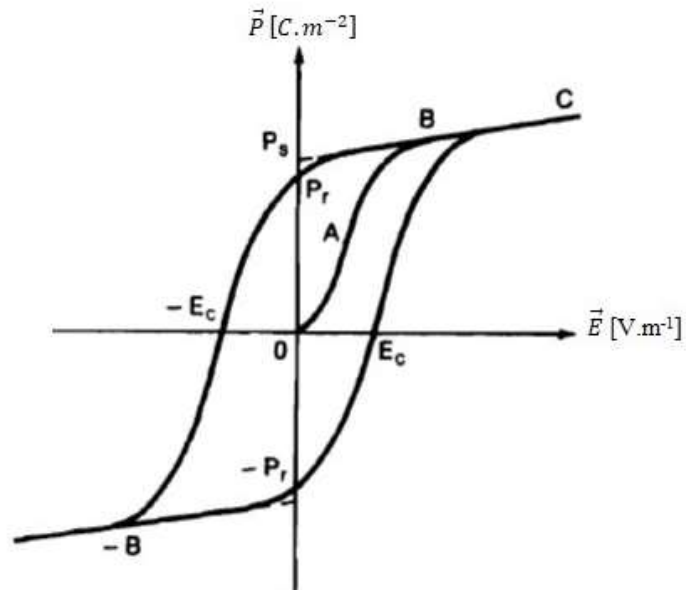
Do jisté míry lze permitivitu v této oblasti vypočítat za pomoci **Curie-Weissova zákona** [6]

$$\epsilon_r = \frac{C_{kw}}{T - T_C} \quad [-] \quad (13)$$

kde C_{kw} je Curie-Weissova konstanta, T_C je Curieova teplota příslušného materiálu a T je aktuální teplota měřeného vzorku, všechny veličiny jsou udávány v Kelvinech.

Spontánní polarizace nejen, že významně přispívá k vysoké hodnotě permitivity, také však vzniká bez přítomnosti elektrického pole v takzvaných doménách, představujících malé objemy uvnitř krystalu [4].

Dříve bylo zmíněno, že lze obrátit směr polarizace, tento fakt je reprezentován hysterezní smyčkou, vyjadřující nelinearitu mezi velikostí polarizace v závislosti na intenzitě elektrického pole. Hysterezní smyčka je zobrazena na obr. 2.



Obr. 2: Hysterezní smyčka [10]

Nejprve dochází k dříve popsaným pružným polarizacím - křivka A na obr. 2. Poté však začíná působit elektrické pole na pohyb elektrických dipólů uvnitř jednotlivých domén dielektrika, což se projeví výraznou nelinearitou. V okamžiku, kdy polarizace dosáhne bodu C, neboli nasycení, došlo již k natočení vektorů polarizace jednotlivých domén do jednoho směru. Velikost polarizace v bodě C, již dále nelze zvýšit intenzitou elektrického pole.

Při odstranění elektrického pole, polarizace poklesne z toho důvodu, že některé doménové stěny se kvůli vnitřnímu mechanickému napětí vrátí do původních pozic. To je zapříčiněno tím, že v případě nehomogenních materiálů jsou domény stále odděleny hranicemi jednotlivých stěn. Nemohou se tak sjednotit v jednu doménu, jako je tomu v případě monokrystalické struktury, z toho důvodu hodnota polarizace klesne. Pokles nicméně není na nulovou hodnotu, nýbrž na hodnotu P_r , takzvanou remanentní, nebo také zbytkovou polarizaci. Kromě remanentní polarizace je na obrázku uvedena hodnota P_s , tu získáme aproximací přímky BC a vyjadřuje velikost spontánní polarizace. Pokud je třeba úplně odstranit polarizaci, musí být použito elektrické pole opačné polaroty o velikosti $-E_c$, známo jako koercitivní pole. Aplikací $-E_c$ dojde k návratu všech domén do původní pozice a polarizace tím pádem zanikne. Častokrát však není potřeba dosáhnout přesně velikosti E_c , ale stačí se pouze přiblížit této hodnotě, protože koercitivní síla je silně ovlivněna teplotou a frekvencí [4], [6].

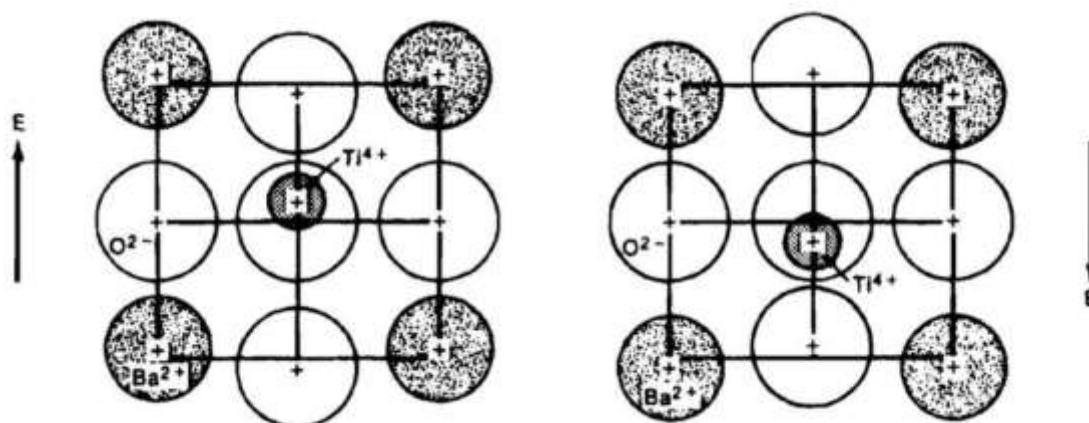
Spočítáním integrálu hysterezní smyčky, lze pak získat energii, jež byla v polarizačním procesu přeměněna na teplo tj. $W = \oint P \cdot dE [J \cdot m^{-3}]$, kde W představuje ztráty za jeden polarizační cyklus.

Výraznější ohřev ferroelektrika je ovšem nežádoucí s ohledem na pracovní oblasti a na elektrickou pevnost materiálu.

Tvar smyčky se také liší podle toho, zda se jedná o monokrystalickou nebo polykrystalickou strukturu. Závislost $P=f(E)$ se mimo jiné mění se zvyšující se teplotou, po překročení T_C se látka změní na polární a smyčka úplně vymizí, respektive se transformuje na přímku. „U některých látek probíhá změna velikosti polarizace spojená s fázovým přechodem nespojitě. Jinými slovy se těmto látkám mění entropie, způsobující rozdílnou teplotu fázového přechodu z tetragonální struktury na kubickou a opačně – tyto látky nazýváme látky prvního přechodového řádu a patří mezi ně například titaničitan barnatý, jemuž je věnována nadcházející část [6].“

2.1 $BaTiO_3$ – Titaničitan barnatý

Výše probrané parametry ferroelektrických materiálů, budou nyní popsány na příkladu titaničitanu barnatého, dále jen jako BTO. Ten má strukturu perovskitu obdobně jako $CaTiO_3$, jedná se o kubickou, plošně centrovanou krystalovou mřížku. Tvořenou vysoce kladně nabitým iontem titanu, mající neobsazený d orbital usazený ve středu elementární buňky, schopný tvořit kovalentní vazby s okolními atomy. Právě ion titanu je důvodem, proč lze provést reverzaci polarizace, neboť je silně nabitý a zároveň má relativně malou atomovou hmotnost. Tudíž aplikací elektrického pole, je titan schopen uvnitř mřížky pohybu, situace je znázorněna na obr. 3. Ion titanu je obklopen záporně nabitými atomy O^{2-} , formujícími osmistěn. V každém rohu krychle, jsou poté usazeny atomy Ba^{2+} [4].



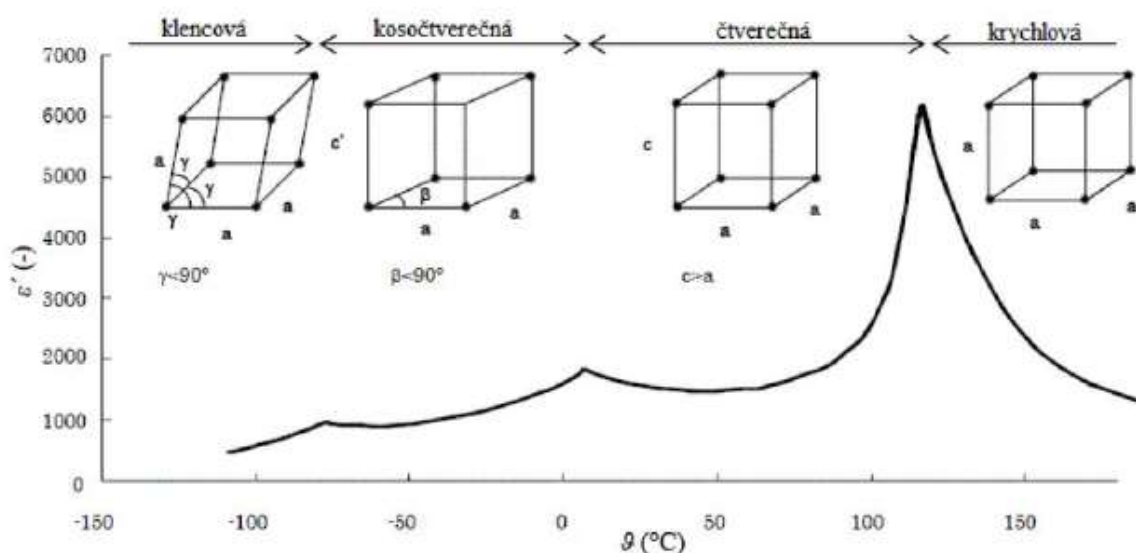
Obr. 3: Vychýlení atomu Ti uvnitř atomové struktury BTO [10]

BTO se v podobě kubické krystalové struktury vyskytuje v teplotní oblasti od 120°C do 1460°C, jinými slovy v tomto širokém teplotním spektru se jedná o symetrickou, tedy nepolární látku, vykazující nulovou spontánní polarizaci.

Pokud teplota klesne pod 120°C, kubická mřížka se stane nestabilní a dojde k vychýlení kladně nabitých atomů barya směrem vzhůru k negativně nabitým atomům kyslíku přiléhající elementární buňky, jež se naopak posouvají směrem dolů. Tímto procesem dojde ke změně z kubické (krychlové) na tetragonální (čtverečnou) mřížku. Podél směru prodloužení, tj. nejdelší strany c, dojde k vytvoření nejvýraznější spontánní polarizace [6].

Podstatné je zmínit fakt, že při vzniku spontánní polarizace bez účasti elektrického pole, se kladně nabití ionty Ti nutně neposunou v jednom shodném směru, nýbrž v jednom ze směrů orientovaných vzhledem k atomům kyslíku. Polarizace tedy může vzniknout v šesti směrech, v každém směru se poté může nacházet více shodně orientovaných dipólů. Těmito oblastmi, ve kterých jsou shodně orientovány dipóly, jsou myšleny již dříve zmíněné *domény*.

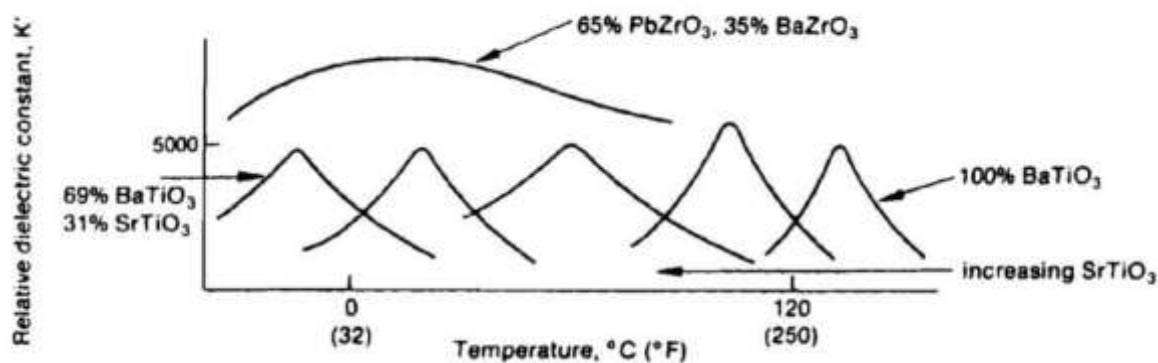
Kromě prvně jmenovaného přechodu, jsou na obr. 4 také další transformace, ke kterým dochází v jiných teplotních oblastech. Mimo to, je zde vyobrazen průběh dielektrické konstanty, s měnící se teplotou [6]. Je patrné, že nejsledovanějším úsekem je oblast tetragonální krystalové mřížky.



Obr. 4: Teplotní spektrum jednotlivých typů krystalových mřížek a s nimi spjaté hodnoty relativní permitivity [11]

Dielektrická konstanta dosahuje při dosažení Curieovy teploty velmi vysoké hodnoty. Především přechod mezi kubickou a tetragonální strukturou je zejména pro aktuální trend vysokokapacitních kondenzátorů velmi důležitou oblastí. Pro využití výhodných vlastností BTO v běžných teplotních podmínkách kapacitorů a tudíž snížení strmosti permitivity v závislosti na teplotě $\frac{d\epsilon'}{d\theta}$ (lze pozorovat na obr. 4), se používá takzvaných *posouváčů a zplošťovačů*.

Jedná se o úpravu vnitřní struktury látek, respektive o částečné nahrazení atomů barya jiným prvkem, za účelem posunutí permitivity, převážně do nižších teplotních oblastí. Příkladem posunutí Curieovy teploty je přidání SrTiO_3 do BTO. Naopak přidáním PbZrO_3 , dojde ke zploštění, jindy velmi strmé maximální hodnoty permitivity. Využití posouvačů a zplošťovačů je zobrazeno na obr. 5.



Obr. 5: Ukázka posouvačů a zplošťovačů [10]

2.2 Piezoelektrické vlastnosti

Jev, jenž se vyskytuje v piezoelektrických materiálech a transformuje mechanické napětí na elektrické napětí, respektive elektrické napětí na mechanické. To znamená, že působením tlaku, případně tahu, lze vytvořit elektrické napětí. Tento proces nazýváme jako přímý piezoelektrický efekt a naopak nepřímý efekt je způsoben aplikováním elektrického napětí, jež deformuje krystalovou mřížku.

Podmínkou piezoelektrického chování je nesymetrická struktura látky, to znamená, že je nutné, aby se centrum kladného a záporného náboje neshodovalo. Nicméně ani nesymetrické látky nemusí toto chování vykazovat ve všech krystalografických směrech, piezoelektricitní je tudíž anizotropní vlastností, neboť je závislá na míře polarizace.

Velikost a efektivitu piezoelektrického efektu vyjadřují takzvané piezoelektrické konstanty. Jinými slovy reprezentují velikost elektrického napětí, případně velikost deformace, jež je při piezoelektrických dějích vyvolána. Nejzásadnější je *konstanta d* [6].

Konstanta d , představuje měnící se hodnotu polarizace s působícím mechanickým napětím, má tak jednotku C.N^{-1} , hovoříme tudíž o přímém piezoelektrickém efektu. Na druhé straně nepřímý efekt, daný jednotkami m.V^{-1} , představuje změnu původní délky v závislosti na intenzitě elektrického pole [6].

2.3 Pyroelektrické vlastnosti

V zásadě se jedná o vznik elektrického napětí v důsledku působení tepla na povrchu pyroelektrického materiálu. K tomuto fenoménu dochází z toho důvodu, že uvnitř krystalové struktury pyroelektrických látek je vytvořena spontánní polarizace podél alespoň jednoho krystalografického směru. Zahříváním krystalu dochází k deformaci krystalu, což způsobuje změnu velikosti spontánní polarizace, vyvolávající elektrické napětí [6]. Z tohoto lze předpokládat, že v blízkosti Curieovy teploty se tento efekt projevuje nejvýrazněji.

Pyroelektrický efekt lze popsat pomocí *pyroelektrického koeficientu* p^x , jenž je vyjádřen vztahem

$$p^x = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{F,E} \quad [C \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}] \quad (14)$$

kde $\frac{\partial P}{\partial T}$ značí parciální derivaci polarizace podle teploty, současně se měření provádí při konstantní velikosti síly \vec{F} a intenzity elektrického pole \vec{E} , tj. v průběhu měření by nemělo docházet ke změně těchto dvou veličin.

I v tomto případě existuje nepřímý efekt, který se také nazývá jako elektro-kalorický efekt. *Elektro-kalorický* jev je popisován *koeficientem* q , jehož jednotky jsou $K \cdot m \cdot V^{-1}$, jedná se tedy o změnu teploty působením elektrického pole \vec{E} . BTO má pyroelektrický koeficient roven $3,3 \cdot 10^{-8} C \cdot cm^{-2} \cdot K^{-1}$ a to navíc pouze v teplotní oblasti od 293 do 320 K [6].

3 Technologie výroby keramických materiálů

V této sekci jsou popsány tři technologické procesy výroby keramických materiálů, jejichž zástupci jsou následně proměřeni a vyhodnoceni v praktické části. Jedná se o technologie sintrování - bez použití tlaku, s použitím tlaku a technologii plazmového stříkání.

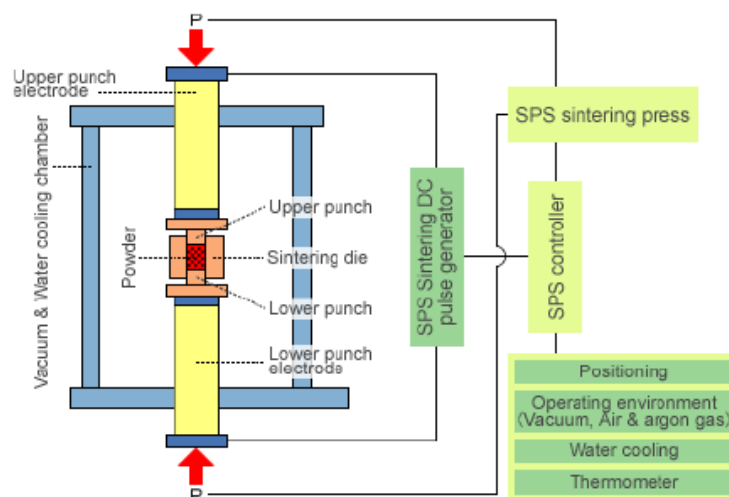
3.1 Konvenční slinování

Konvenční slinování, někdy také sintrování, představuje technologii využívající pro výrobu slinutého materiálu pouze teplo, generované uvnitř odporové pece. Jedná se o velmi dlouho užívanou technologii výroby, která se hojně využívá i dnes, navzdory novým výrobním metodám. Konvenční slinování je technologie, jež využívá pro samotné slinutí pouze tepelnou energii, hovoříme tedy o metodě bez použití tlaku. Existuje celá řada metod výroby bez použití tlaku, v tomto případě uvažují tzv. multi-step sintering, neboli víceetapňové sintrování.

Víceetapňové sintrování, jak z názvu vyplývá, nepředstavuje jednorázový ohřev na vysokou teplotu nutnou pro slinutí materiálu. Proces naopak probíhá postupně ve více stupních - odpovídajících různým teplotám. Toto rozdělení zajistí menší růst zrn a také nižší porozitu a s ní blíže spjaté odpovídající mechanické a elektrické vlastnosti materiálu [12].

3.2 Spark Plasma Sintering

Dále jen jako SPS, je metoda, která kombinuje účinky elektrického proudu s působením tlaku na zrnka prášku daného materiálu, za účelem vzniku nehomogenní, avšak kompaktní struktury. Základní koncept tohoto způsobu výroby je znázorněn na obr. 6.



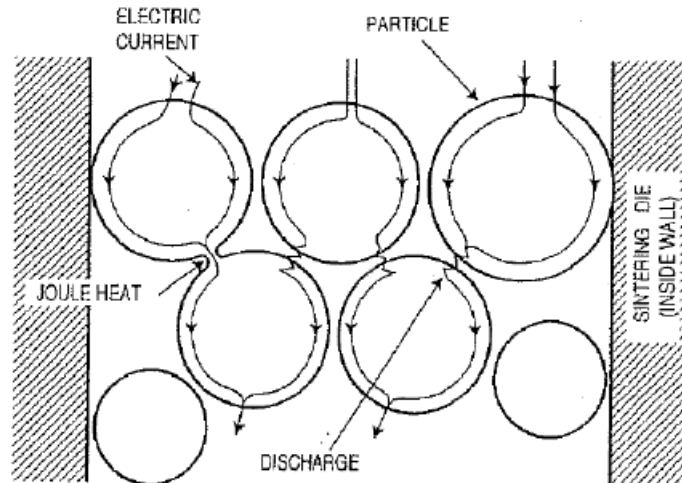
Obr. 6: Uspořádání SPS [13]

Prášek je vsypán do grafitové objímky (sintering die), která v případě vodivého materiálu zajišťuje především jakousi formu, která jednotlivá zrna prášku udržuje na jednom místě, teplo je v tomto případě obstaráno formou Jouleových ztrát uvnitř sintrovaného materiálu. V případě nevodivého materiálu grafit uplatňuje typ svého molekulového uspořádání - reprezentovaného hybridizací sp^2 . Toto orbitalové uskupení umožňuje přenos tepla vibracemi ve dvou osách, což z grafitu dělá dobrý vodič tepla - jinými slovy ohřívá prášek daný uvnitř objímky. Kromě ohřevu průchodem elektrického proudu, dochází také k aplikování tlaku v jedné ose (Upper/Lower punch electrode). Působení tlaku je samozřejmě doprovázeno také zvýšením teploty, zároveň je možné u tohoto procesu volit tlak a typ atmosféry uvnitř pece, v níž se celý proces odehrává.

Samotný název ještě naznačuje využití výbojů mezi jednotlivými zrny materiálu, což by mělo způsobovat markantní lokální oteplení, které by vedlo k rychlému natavení jednotlivých zrn. Zda k přeskokům výbojů reálně dochází, je dodnes velmi diskutovaným tématem.

Celý proces je kontrolován systémem (SPS controller), který určuje časový průběh elektrického příkonu stejnosměrného proudu, odpovědného za rychlosti ohřevu. Obsluha zařízení dále nezávisle reguluje tlak atmosféry, případně prostředí, ve kterém se proces sintrování odehrává. Variantou je například argon, neboť se jedná o inertní plyn, který má plně obsazené orbitály a jen těžko tvoří sloučeniny s dalšími prvky, nedochází tudíž v takové míře k vázání nečistot do sintrovaného prášku. Kromě atmosféry, ve které se proces odehrává, také kontroluje chlazení daného vzorku.

Na obr. 7 je možné pozorovat průběh, jakým dochází k vytvoření materiálu. V počáteční fázi jsou viditelné volné prostory mezi jednotlivými zrny prášku, po aplikování teploty v podobě elektrického proudu a tlaku začíná docházet k natavení zrn, doprovázené difuzí - až nakonec dojde k vytvoření nehomogenního materiálu. Ani ve finální fázi tudíž nedochází k úplnému splynutí jednotlivých zrn, naopak se mezi nimi vytvoří hranice zrn, o kterých již byla řeč v části 1.2.1, tento faktor je totiž jednou z příčin MW polarizace [13].



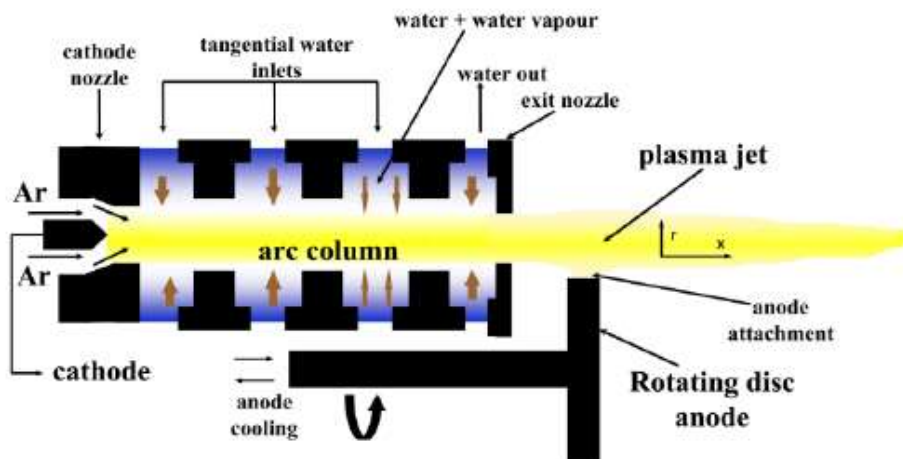
Obr. 7: Průběh sintrování [13]

Podstatné je říci, že variacemi tlaku a teploty vznikají materiály různých kvalit – s rozdílnou velikostí zrn, porozitou nebo množstvím nečistot. Tyto parametry následně určují mechanické vlastnosti, ale také elektrické vlastnosti, nebo například chemickou reaktivitu.

Využití SPS spočívá v tom, že při tomto typu sintrování by nemělo docházet k takovému růstu zrn jako u plazmového stříkání a zároveň by mělo dojít ke slnutí mnohem menších částic bez užití pojiv, za účelem dosažení lepších parametrů. Pojiva mohou významně ovlivnit strukturu látky, například BTO, o němž pojednává sekce 2.1, je silně závislý na množství titaničitanu barnatého, které se ve vzorku reálně vyskytuje. Příkladem je čistý BTO, jenž vykazuje velice dobrý fázový přechod z čtverečné na krychlovou krystalovou mřížku, oproti vzorku, jenž obsahuje menší podíl BTO a řadu nečistot. U takového vzorku lze fázový přechod a s ním spojené očekávané zvýšení permitivity jen těžko hledat. [14]

3.3 Plazmové stříkání

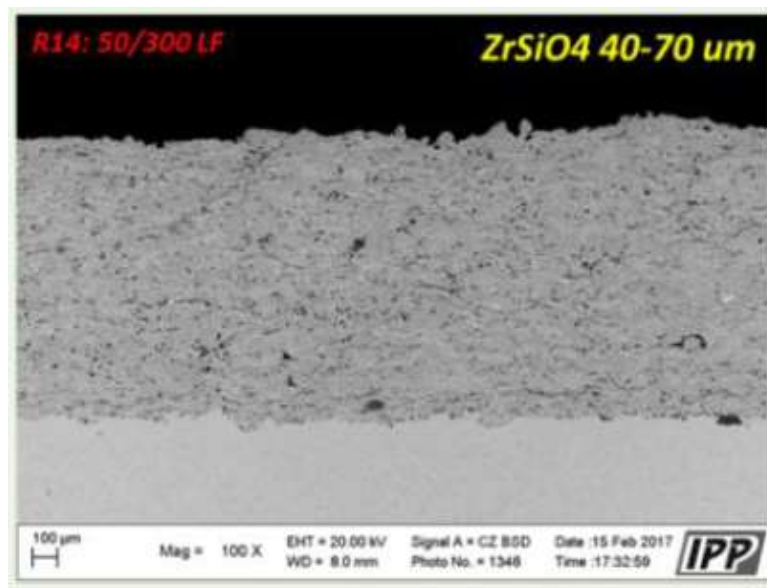
Plazmové stříkání, též WSP je poslední způsob výroby keramických materiálů, o kterém bude tato práce pojednávat. Jedná se o novodobou technologii přípravy vrstev, jejíž princip je patrnější na obr. 8.



Obr. 8: Technologie plazmového stříkání [15]

V prostředí inertního plynu – argonu vzniká elektrický oblouk mezi katodou a rotující anodou. Mezi těmito elektrodami je dále možné pozorovat přívody vody, ta má za úkol stabilizovat oblouk, bez toho aniž by se výrazněji změnila entalpie oblouku. Existují ovšem typy, které vodu vůbec nepoužívají. V místě rotující anody se nachází přívody, kterými se do již vzniklé plazmy dostává nanášený materiál.

Tato technologie umožňuje dosáhnout extrémně vysokých teplot (výstupní teplota plazmatu je až 25 000K), zároveň je možné nanést mnohem větší množství materiálu za kratší časový úsek. Nese s sebou ovšem i jistá úskalí, jako účinnost nanášení nebo nečistoty, které se při chemických reakcích mohou dostat do struktury. Problémem je také nanášení jednotlivých vrstev, respektive jejich chlazení. Stěžejní je totiž zchladit předchozí vrstvu na specifickou teplotu, při které snadněji dojde k nanášení následující vrstvy.



Obr. 9: Nanášení vrstev [15]

Obr. 9 ukazuje, jak dochází k nanášení jednotlivých vrstev. Spodní, světle šedá vrstva představuje podložku, na kterou je nanášen materiál – ta bývá typicky přehřáta na určitou teplotu, pro snazší nanášení plazmově stříkané vrstvy. To se provádí z důvodu teplotní dilatace, která může zapříčinit odpadnutí nanášeného materiálu z podložky v průběhu samotného procesu plazmového stříkání. Svrchní, tmavší vrstva je samotný materiál, který se snažíme na podložku nanést, v tomto případě $ZrSiO_4$. Za povšimnutí stojí relativně velký počet černých míst ve struktuře nanášeného vzorku, která mohou představovat dutiny nebo inkluze jiných prvků, jenž do nanášeného materiálu nepatří a snižují tak kvalitu výsledného produktu.

4 Praktická část

Praktická část porovnává pět vzorků BTO – přičemž první vzorek je vytvořen konvenčním slinováním, dva další jsou vyrobeny technologií SPS, jeden plazmovým stříkáním a jeden vzorek je komerční. Cílem je proměřit nejpodstatnější dielektrické parametry jednotlivých vzorků, v závislosti na teplotě a frekvenci a porovnat jednotlivé technologie výroby. Měření jsou doplněna analýzou elektronovým mikroskopem (SEM), pomocí níž budou potvrzeny, či vyvráceny jevy, vyskytující se v průběhu elektrického měření. Způsoby měření jednotlivých parametrů jsou stručně popsány v následující části 4.1.

4.1 Měřicí pracoviště

Měřicí pracoviště se skládá z RLC můstku Fluke PM6306, jenž slouží pro stanovení hodnot kapacity a ztrátového činitele ve frekvenčním rozsahu od 50 Hz do 1MHz. Měření je realizováno v teplotním rozsahu od 23°C do 140°C, teplotní rozmezí je zajištěno pecí Isotech Jupiter 4852. Jednotlivá zařízení jsou připojena k počítači prostřednictvím GPIB, USB rozhraní a následně řízena vzdáleně přes počítačový software.

Při pokojové teplotě byl využit pro měření mikrometrický kondenzátor, pro vyšší teplotní oblast je využit přípravek, který byl následně vkládán do teplotního kalibrátoru Isotech Jupiter 4852. Z důvodu teplotní difference mezi teplotou nastavenou uvnitř pece a reálnou teplotou vzorku lze vzorek ohřát maximálně na 140°C. Vyšší teploty již není možné dosáhnout z důvodu skelného přechodu polymerního materiálu, z něhož jsou zkonstruovány části držáku vzorků. Měření vnitřního odporu je realizováno přístrojem Keithley 8009.

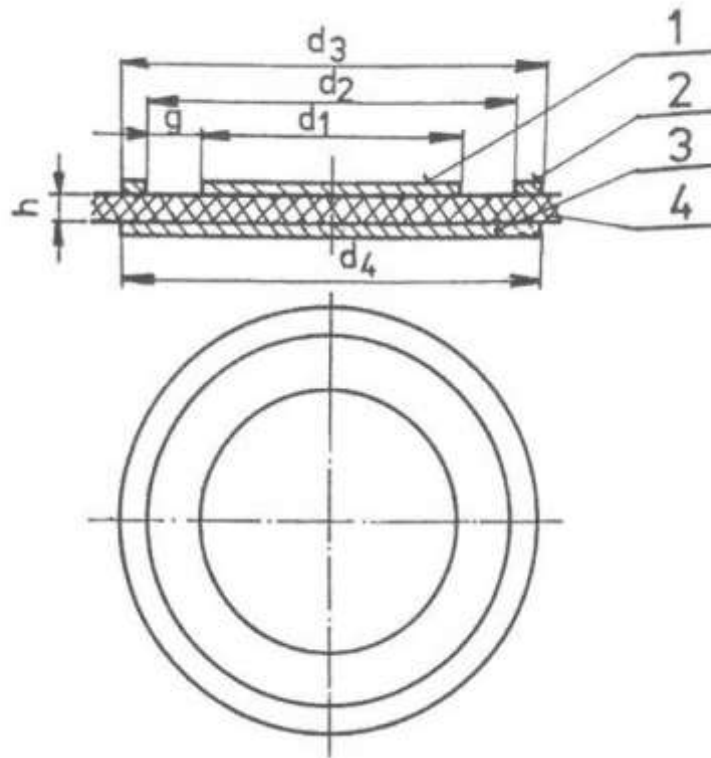
4.2 Zkušební vzorky

Elektrodové systémy jednotlivých vzorků byly vytvořeny z vysoce čistého hliníku technologií vakuového napařování. S výjimkou jediného vzorku vždy docházelo k naexponování tříelektrodového systému, popsaného na obr. 10.

| | <i>elektrodový systém</i> | \bar{h} [mm] | p_1 [mm] | p_2 [mm] | S [mm ²] |
|--------------------------|---------------------------|----------------|---------------|--------------|------------------------|
| <i>Konvenčně slinutý</i> | <i>dvouelektrodový</i> | 1,993 | 12,828 | | 129,243 |
| <i>SPS_1200°C</i> | <i>tříelektrodový</i> | 2,434 | 12,255 | 1,196 | 141,996 |
| <i>SPS_950°C</i> | <i>tříelektrodový</i> | 2,434 | 12,250 | 1,196 | 141,996 |
| <i>WSP</i> | <i>tříelektrodový</i> | 0,985 | 12,001 | 1,070 | 134,166 |
| <i>Komerční</i> | <i>tříelektrodový</i> | 6,567 | 16,303 | 1,580 | 251,087 |

Tab. 1: Rozměry zkušebních vzorků

Pozn.: U konvenčně slinutého vzorku není uvedena hodnota p_2 , neboť u dvouelektrodového systému není stínící elektroda. Symboly $p_{1,2}$ jsou ekvivalentní symbolům $d_{1,2}$ na obr. 10 – jsou pouze pojmenovány jinak, aby nedošlo k záměně s piezoelektrickou konstantou d .



Obr. 10: Třielektrodový systém - d_1 je průměr měřicí elektrody, d_2 je vnitřní průměr stínící elektrody a d_3 vyznačuje vnější průměr stínící elektrody, d_4 reprezentuje průměr napěťové elektrody, h představuje průměrnou tloušťku vzorku a g vzdálenost mezi elektrodami [16]

Výrobní proces:

Konvenčně slinutý (multi-step sintering)

- 7°C za minutu, až do dosažení 1000°C
- Po dobu 30 minut konstantní teplota 1000°C
- Nárůst 3°C za minutu, dokud se nedosáhne 1300°C
- 120 minut konstantní teplota 1300°C
- Pokles 9°C za minutu až k pokojové teplotě
- V průběhu procesu nedochází k působení tlaku

SPS_1200°C

- Teplotní nárůst 125°C za minutu
- Ustálení na hodnotě 1200°C
- Po dobu 1 minuty aplikování jednoosého tlaku 80 MPa
- Přirozené chlazení na pokojovou teplotu

SPS_950°C

- Teplotní nárůst 125°C za minutu
- Dosažení 950°C
- Působení jednoosého tlaku 80 MPa po dobu 10 minut
- Přirozené chlazení na pokojovou teplotu

WSP

- Podložka nástřiku předehřáta na 400°C
- Plazmové stříkání probíhalo při přibližně 1800°C, tj. nad teplotou tání BTO

Komerční

- Vzorek byl vytvořen klasickým slinováním
- Více informací není dostupných

4.3 Postup měření

Nejprve byly změřeny rozměry jednotlivých vzorků, uvedených v tab. 1. Před proměřením elektrických parametrů bylo vždy zařízení přibližně hodinu zapnuté, za účelem ustálení teploty a omezení následných výkyvů měřených hodnot. Zároveň byly vždy stanoveny korekční parametry jednotlivých měřicích přípravků, aby se předešlo ovlivnění naměřených hodnot samotným měřicím zařízením (RLC metrem, mikrometrickým kondenzátorem), za účelem eliminování nejistot měření. Poté byly proměřeny frekvenční charakteristiky permitivity a ztrátového činitele v teplotním rozmezí od 23°C do 140°C.

Při známých velikostech kapacit a rozměrů vzorků byly vypočteny hodnoty permitivit dle rovnice (6). Jak je patrné z tab. 1, na vzorcích je vytvořen především elektroodový systém podle obr. 10, s výjimkou jednoho vzorku, kde byl aplikován systém dvou elektrod z důvodu jeho malých rozměrů.

Tříelektroodový systém je obecně lepší variantou, neboť má stínící elektrodu, jež eliminuje parazitní kapacity a případný výskyt vodivých cest po obvodu, způsobený napařováním vzorků. U dvouelektroodového systému se částečně uplatní parazitní kapacity, jež mohou ovlivnit přesnost výsledku měření [17].

Při měření rezistivity je připojeno stejnosměrné napětí na měřicí elektrody s měřeným vzorkem uvnitř. Dle normy ČSN IEC 93 stačí na změření již minutová elektrifikace vzorku (za předpokladu, že je objemová rezistivita nižší než $10^{10} \Omega \cdot m$). V rámci mého měření byl však čas elektrifikace 30 minut, s ohledem na delší dobu ustálení proudu, způsobenou polarizačními ději, odehrávajícími se v daném vzorku. V některých případech může ustálení proudu ovšem trvat až několik hodin, dní, či týdnů [16].

Každý vzorek byl na závěr analyzován na skenovacím elektronovém mikroskopu, aby bylo možné odůvodnit výroky uvedené v diskuzích a zároveň vysvětlit případné anomálie naměřených hodnot. Na povrchu jednotlivých vzorků byla proto provedena Energiově disperzní spektroskopie, s využitím skenovacího mikroskopu Phenom ProX s cílem zmapovat přítomnost a rozložení jednotlivých prvků na povrchu vzorků. Jednotlivé vzorky byly zvětšeny 1500x.

4.3.1 *Příklad výpočtu relativní permitivity a objemové rezistivity*

Vzorek: Konvenčně slinutý

Teplota: 23°C

Frekvence: 50 Hz

Tloušťka: $h = 1,993 \text{ mm}$

Průměr elektrody: $p = 12,828 \text{ mm}$

Plocha elektrod: $S = 129,243 \text{ mm}^2$

$$C_0 = \varepsilon_0 * \frac{\pi * p^2}{4 * h}$$

$$C_0 = 8,854 * 10^{-12} * \frac{\pi * 0,012828^2}{4 * 0,001993} = 5,742 * 10^{-13} \text{ F}$$

$$C_x = 4,189 * 10^{-10} \text{ F}$$

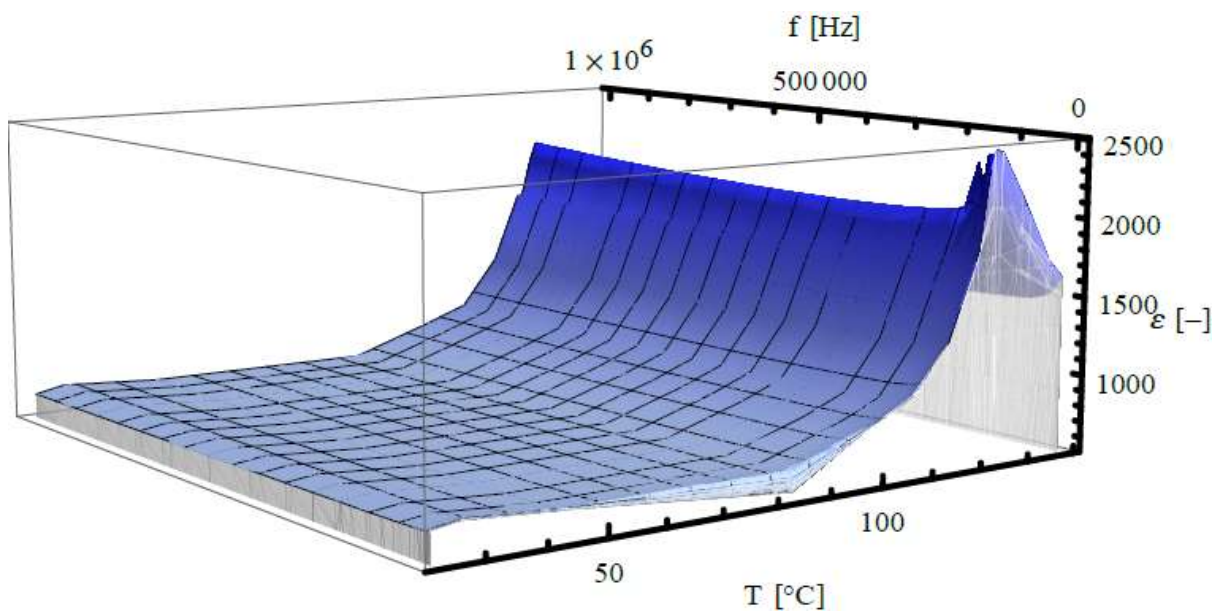
$$\varepsilon_r = \frac{C_x}{C_0} = \frac{4,189 * 10^{-10}}{5,742 * 10^{-13}} = 730$$

$$\rho = R * \frac{S}{h}$$

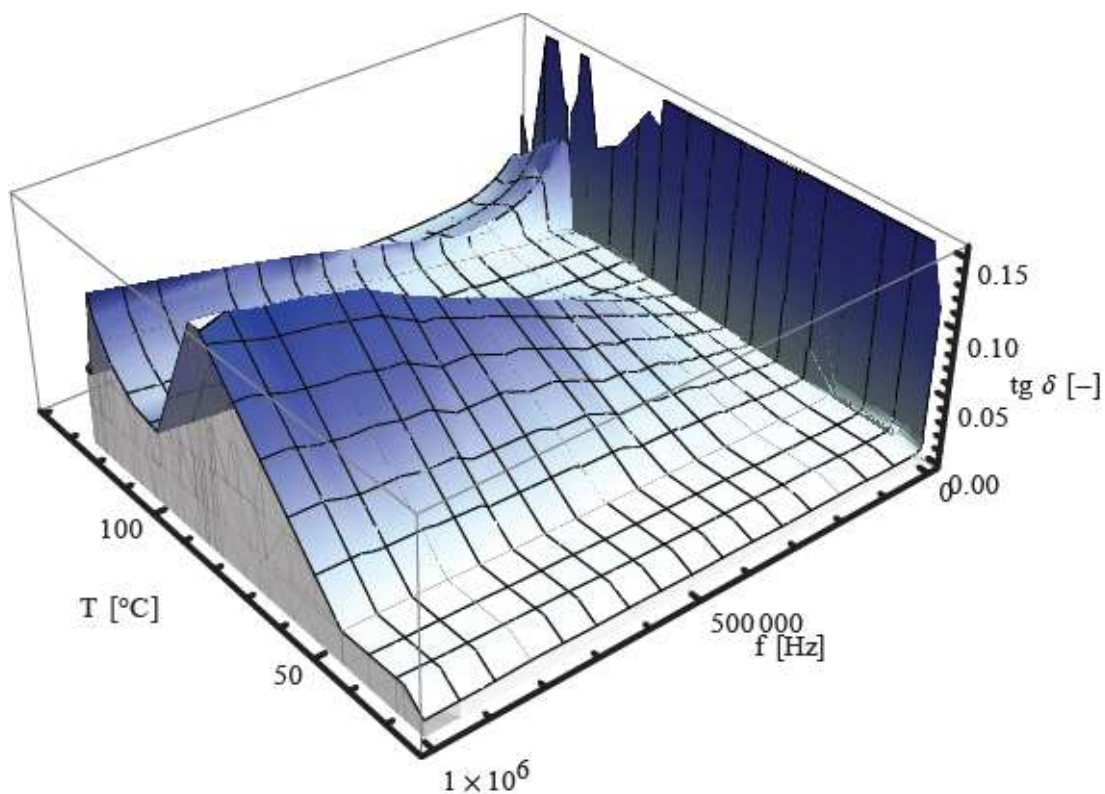
$$\rho = 2,594 * 10^7 * \frac{129,243 * 10^{-6}}{1,993 * 10^{-3}} = 1,682 * 10^6 \Omega \cdot m$$

4.4 Zpracování naměřených dat

4.4.1 Konvenčně slinutý



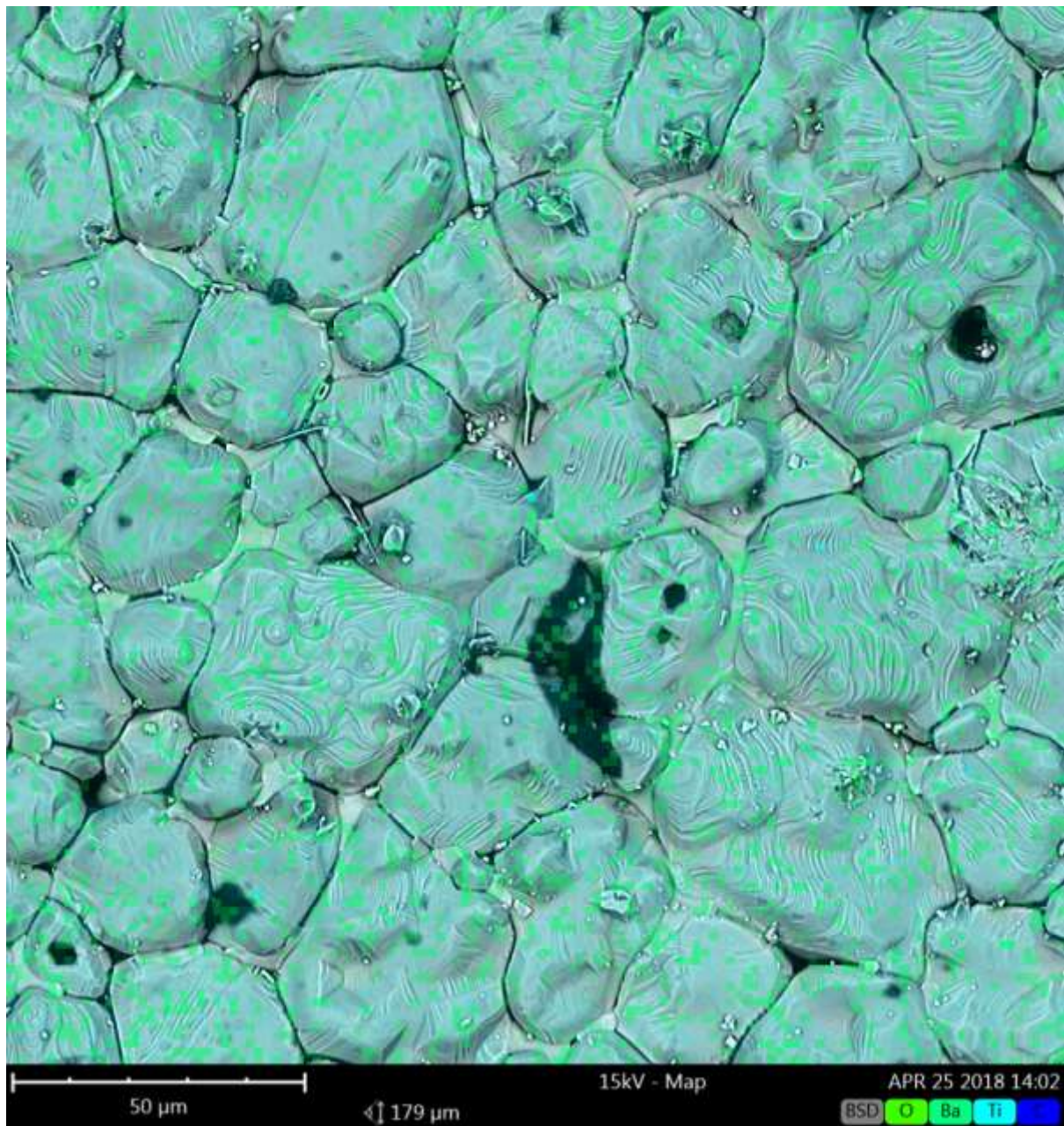
Obr. 11: Grafická závislost relativní permitivity na teplotě a frekvenci - $\epsilon_r = f(T, f)$, konvenčně slinutý vzorek



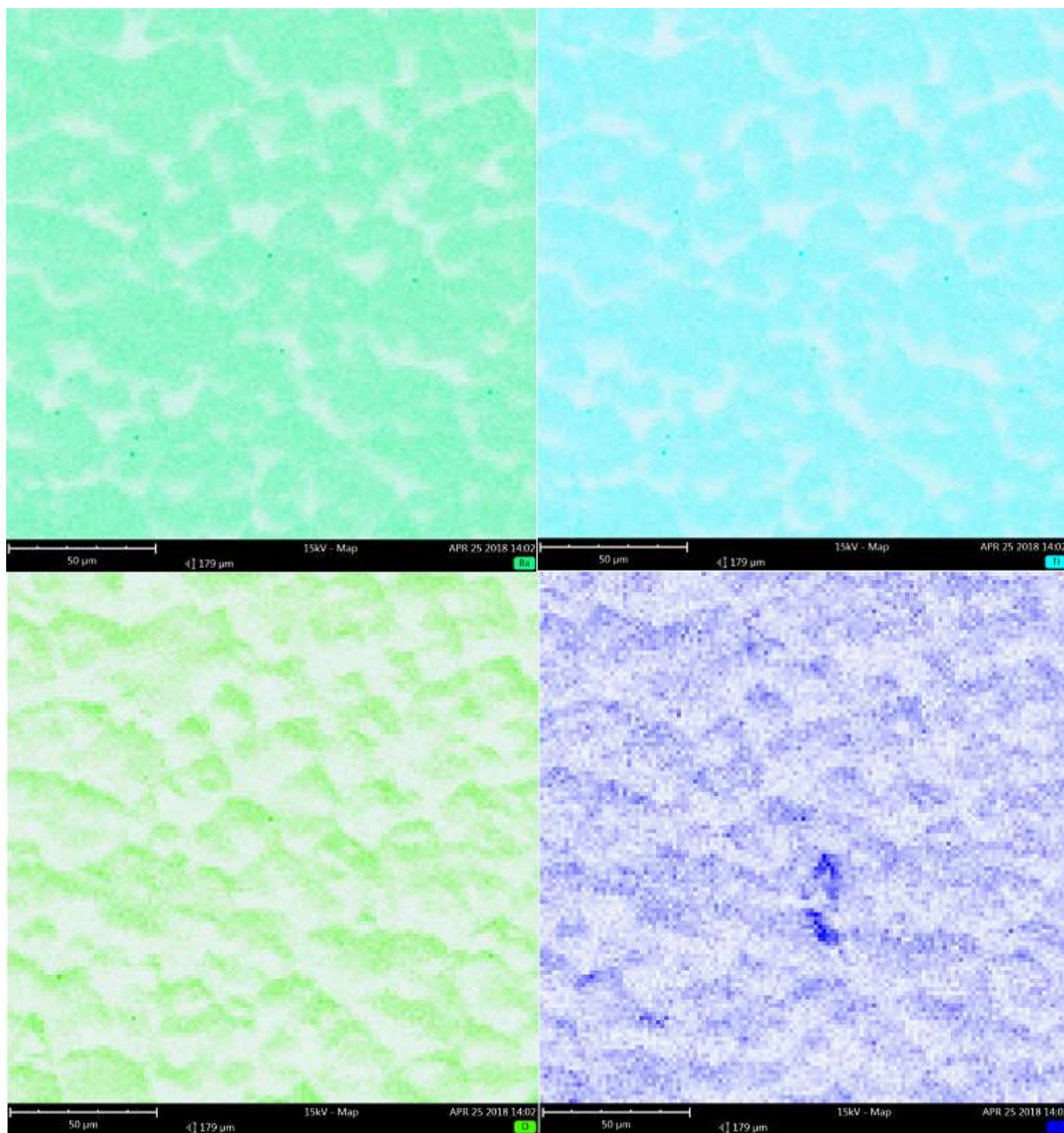
Obr. 12: Grafická závislost ztrátového činitele na teplotě a frekvenci - $\text{tg } \delta = f(T, f)$, konvenčně slinutý vzorek

Atomový podíl jednotlivých prvků:

- O – 47,27 %
- Ba – 23,27 %
- Ti – 20,85 %
- C – 8,60 %



Obr. 13: Zobrazení na elektronovém mikroskopu, konvenčně slinutý vzorek



Obr. 14: Zobrazení jednotlivých prvků, konvenčně slinutý vzorek

Diskuze:

Konvenčně slinutý vzorek vykazuje při 124,4°C fázový přechod z tetragonální do kubické krystalové mřížky – doprovázený značným nárůstem dielektrické konstanty. Patrná je korelace mezi výskytem fázového přechodu a zvýšením ztrátového činitele. Kromě nárůstu ztrátového činitele v oblasti fázového přechodu, lze pozorovat zvýšení tangenty v okolí 85°C, to je nejspíše zapříčiněno koloidním stříbrem, které jsem nanesl na povrch elektrod, za účelem dosažení stabilního kontaktu. Domnívám se, že mohlo dojít k proniknutí koloidního stříbra do pórů vzorku, což způsobilo vyšší ztrátový činitel, jenž se významně uplatnil při 85°C.

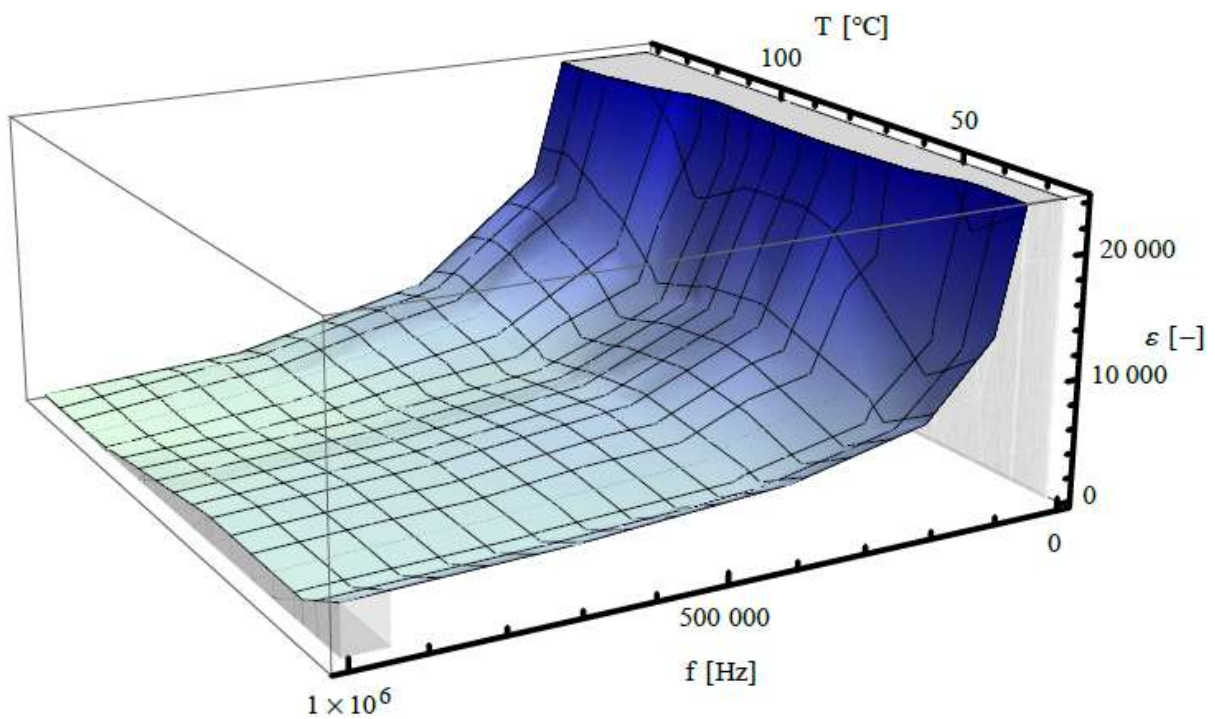
V celém teplotním rozmezí lze sledovat jev, při kterém zpočátku dochází ke zvýšení ztrátového činitele, způsobeného nejspíše rušivými signály z napájecí sítě. Rovněž je patrné, že ztrátový činitel v oblasti nízkých frekvencí jinak dosahuje nižších hodnot. Příčinou může být nízká energie střídavého pole, jež neumožní nosičům náboje takové vychýlení.

Relativní permitivita dosahuje při pokojové teplotě velikosti přibližně 650, tato velikost by ovšem mohla být vyšší s ohledem na stechiometrii vzorku. V krystalové struktuře je v ideálním případě trojnásobek kyslíku vzhledem k baryu a titanu, je však patrné, že se ve struktuře nachází pouze 75 % ideálního stavu. Z toho vyplývá, že kladně nabitý ion titanu nelze vychýlit ve všech šesti krystalografických směrech, z důvodu absence kyslíku, zapříčiňující nižší hodnotu permitivity. Absence kyslíku je též zřejmá z obr. 14 - atomy jednotlivých prvků (Ba, Ti, O) se vzájemně překrývají (jsou vázány vazbovými silami), koncentrace kyslíku je však nižší. Kromě výše zmiňovaných prvků se ve vzorku nachází také atomy uhlíku, zvyšující hodnotu ztrát.

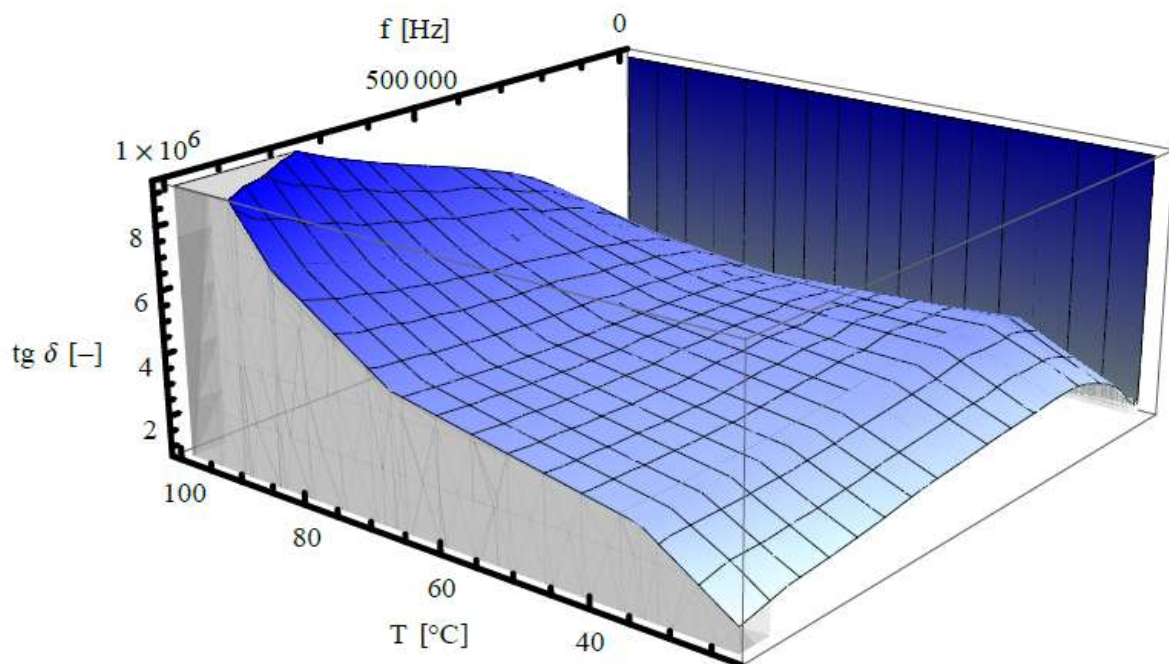
Z obr. 13 je velice dobře zřejmé, jak probíhá proces slinování - je patrné, že nedochází k úplnému natavení jednotlivých zrn slinovaného prášku, nýbrž pouze k částečné difuzi a tudíž k vytvoření výrazných hranic mezi jednotlivými zrny, což má za následek nehomogenitu materiálu, typickou pro keramické vzorky.

Rozhraní jednotlivých zrn reprezentované oxidačními vrstvami, vyvolávají mnohokrát zmiňovanou Maxwell-Wagnerovu polarizaci, neboť představují oblasti s rozdílnou konduktivitou. S ohledem na velikost objemové rezistivity $10^6 \Omega \cdot \text{m}$, ovšem nedochází k uplatnění této polarizace v takové míře, neboť permitivita se s rostoucí frekvencí nijak zvláště neliší.

4.4.2 SPS-1200



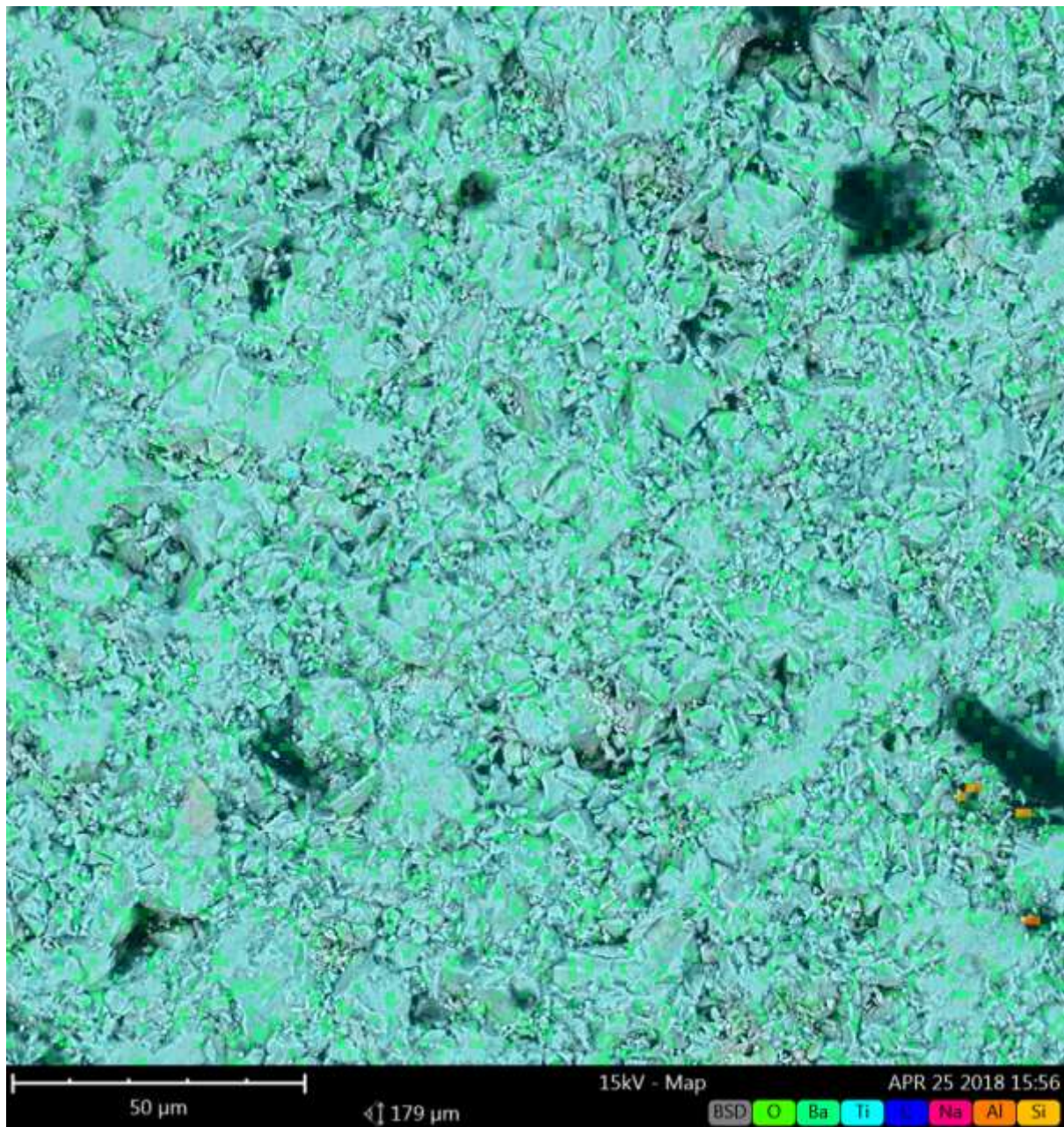
Obr. 15: Grafická závislost relativní permitivity na teplotě a frekvenci - $\epsilon_r = f(T, f)$, SPS 1200°C



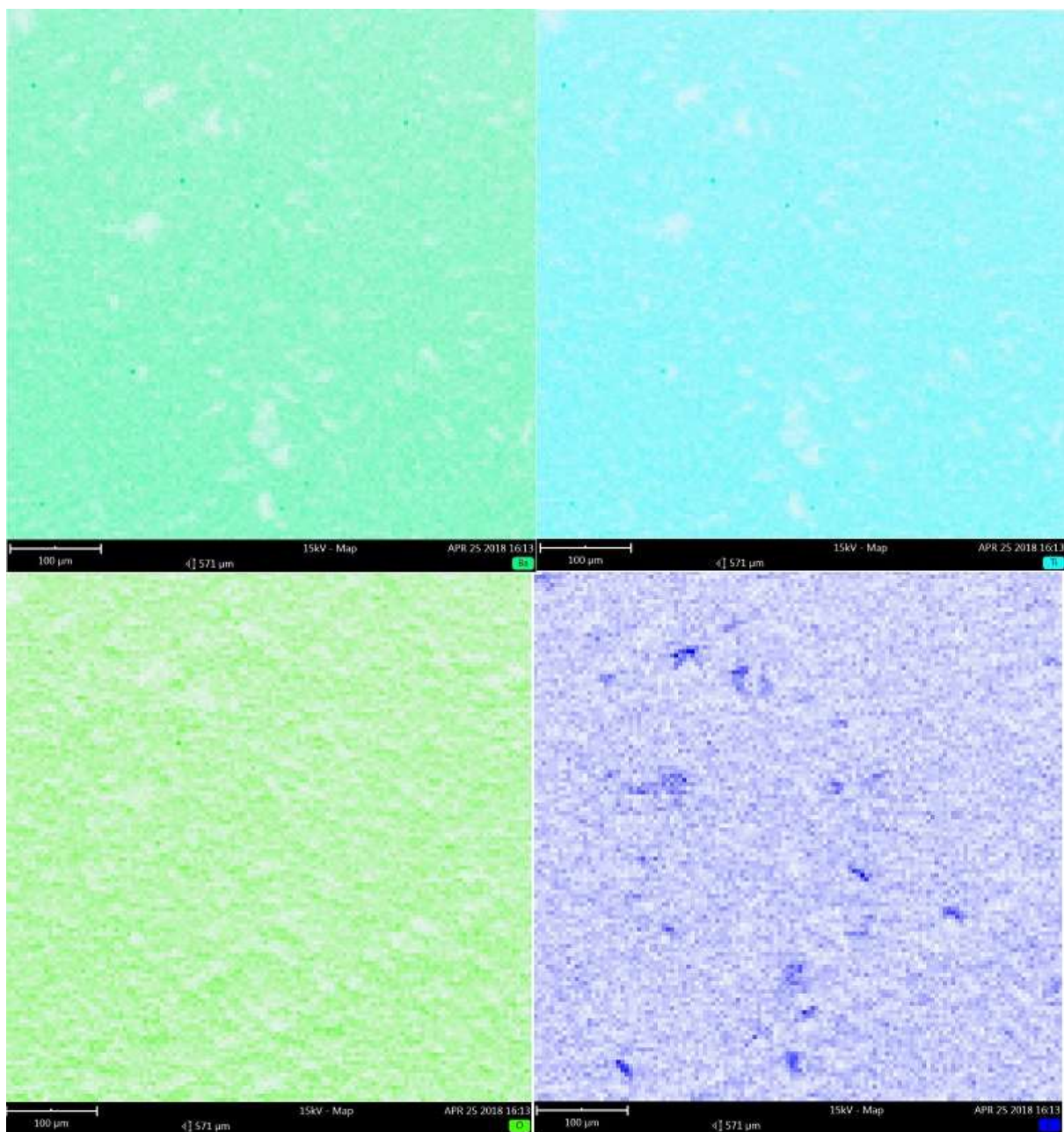
Obr. 16: Grafická závislost ztrátového činitele na teplotě a frekvenci - $\text{tg } \delta = f(T, f)$, SPS 1200°C

Atomový podíl jednotlivých prvků:

- O – 48,14 %
- Ba – 18,82 %
- Ti – 18,24 %
- C – 13,06 %
- Al – 1,10 %
- Si – 0,63 %



Obr. 17: Zobrazení na elektronovém mikroskopu, SPS 1200°C



Obr. 18: Zobrazení jednotlivých prvků, SPS 1200°C

Diskuze:

Vzhledem k silně závislým parametrům na frekvenci lze říci, že se jedná o vzorek, při kterém se plně uplatní Maxwell-Wagnerova polarizace, jež zdánlivě zvyšuje permitivitu o několik řádů. Zároveň ovšem dochází k markantnímu nárůstu ztrátového činitele, který potvrzuje výskyt MW polarizace – ztráty považuji za ztráty čistě vodivostní, způsobené příměsí grafitu, jenž se do vzorku dostal při procesu sintrování z grafitové objímky.

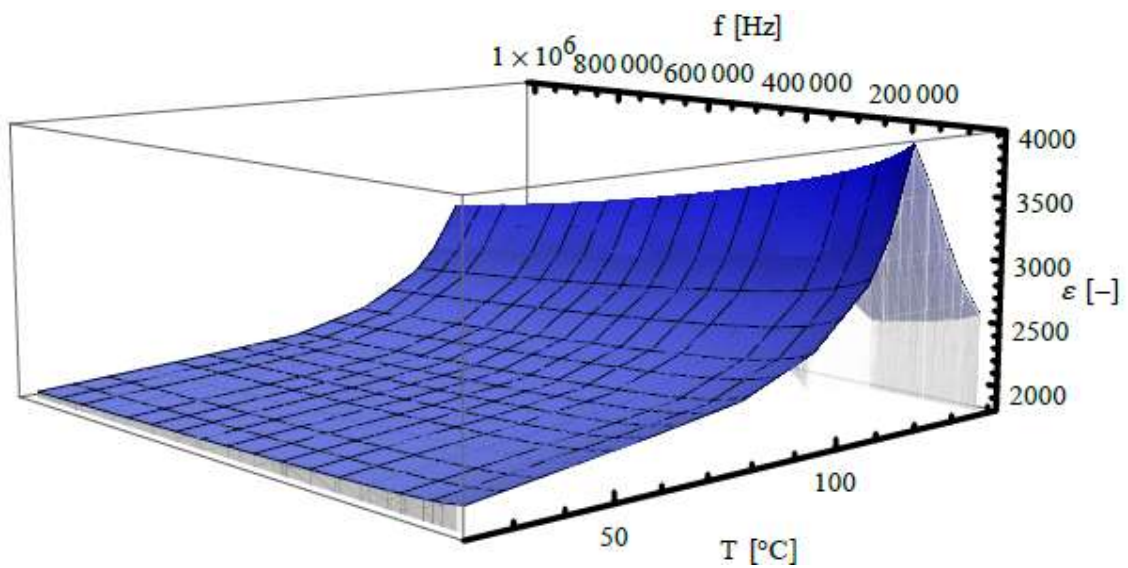
Tezi jsem dále chtěl potvrdit pomocí analýzy na elektronovém mikroskopu – na obr. 17 je vysoká koncentrace tmavě zbarvených plošek, ty jak ukazují jednotlivé prvky v obr. 18, představují právě zmíněné atomy uhlíku. Grafit obsahující nespárovanou π -vazbu je dobrým vodičem proudu, což má za následek značné snížení rezistivity a tudíž snazší pohyb volných nosičů náboje. Lze tedy říci, že vysoká lokální koncentrace těchto inkluzí zapříčiňuje vysokou měrnou vodivost a nehomogenitu vzorku, způsobující MW polarizaci. Velikost objemové rezistivity dosahuje pouze hodnoty $10^3 \Omega \cdot m$.

V porovnání s konvenčně slinutým vzorkem je zřejmé, že obsah kyslíku je téměř o 4,5% vyšší a výskyt inkluzí je mnohem četnější. Ve vzorku se nachází také hliník, jenž se do vzorku dostal v průběhu napařování elektrod. Pravděpodobně se ve vzorku také vyskytují další nečistoty ve formě křemíku nebo sodíku.

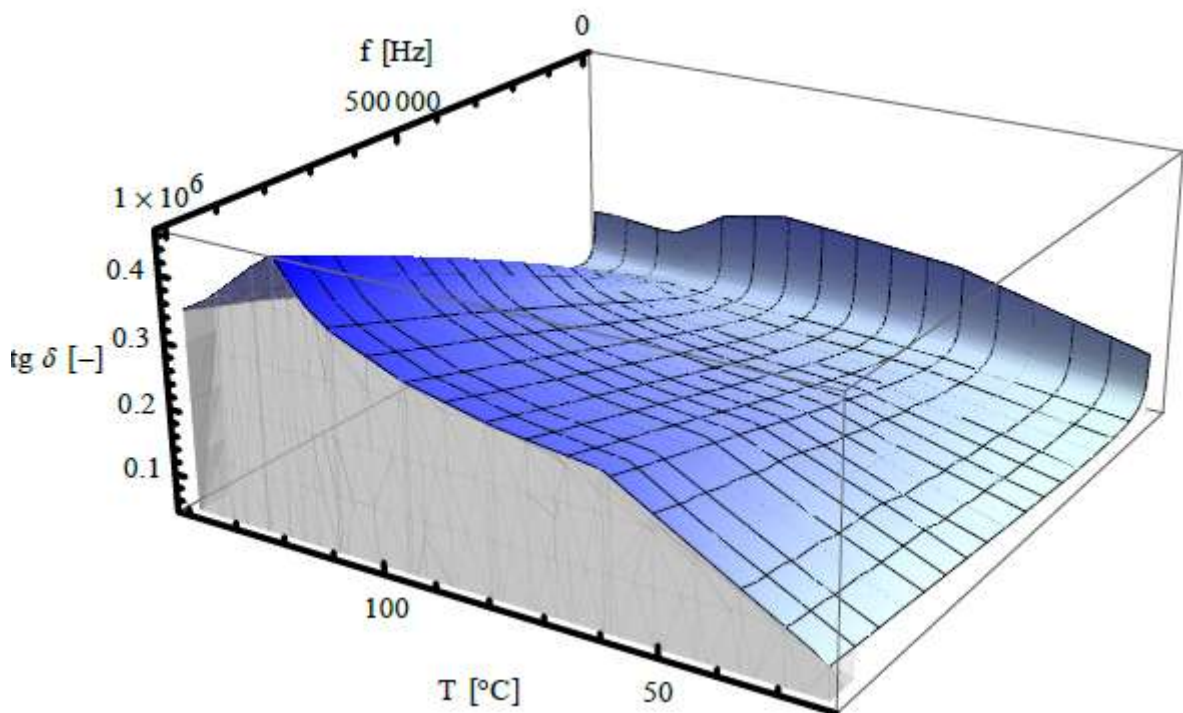
Z obr. 17 je také viditelný značný rozdíl v použití tlaku při této metodě, jež zrna prášku značně zmenšil, oproti obr. 13, při kterém žádný tlak aplikován není. Lze říci, že sintrování při teplotě $1200^\circ C$ a tlaku 80 MPa je pro BTO nepoužitelné.

Nutné je také poznamenat, že ztrátový činitel jsem v tomto případě proměřil pouze do $100^\circ C$, neboť vzorek je s ohledem na výši ztrát nepoužitelný pro reálné využití.

4.4.3 SPS- 950



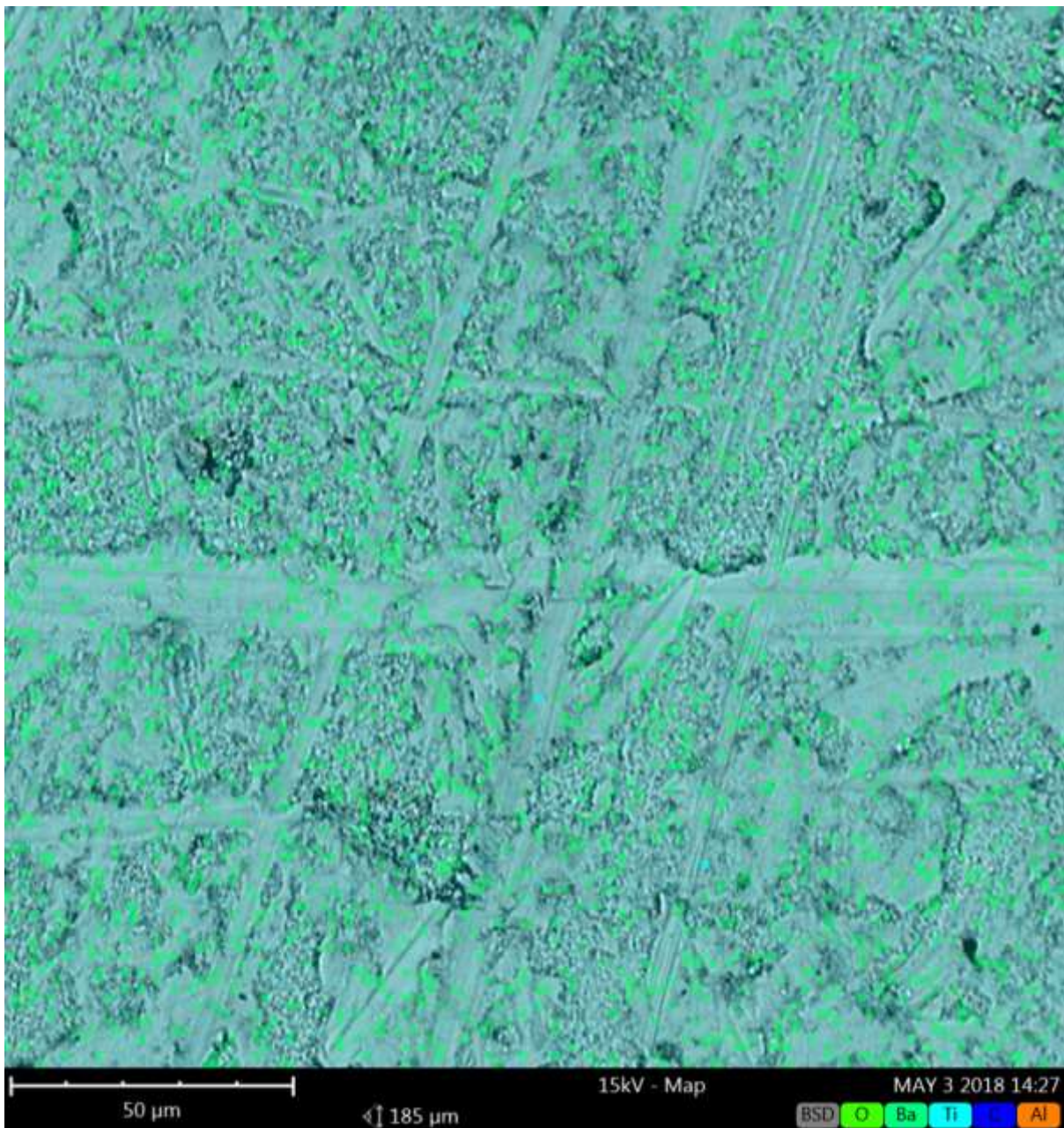
Obr. 19: Grafická závislost relativní permitivity na teplotě a frekvenci - $\epsilon_r = f(T, f)$, SPS 950°C



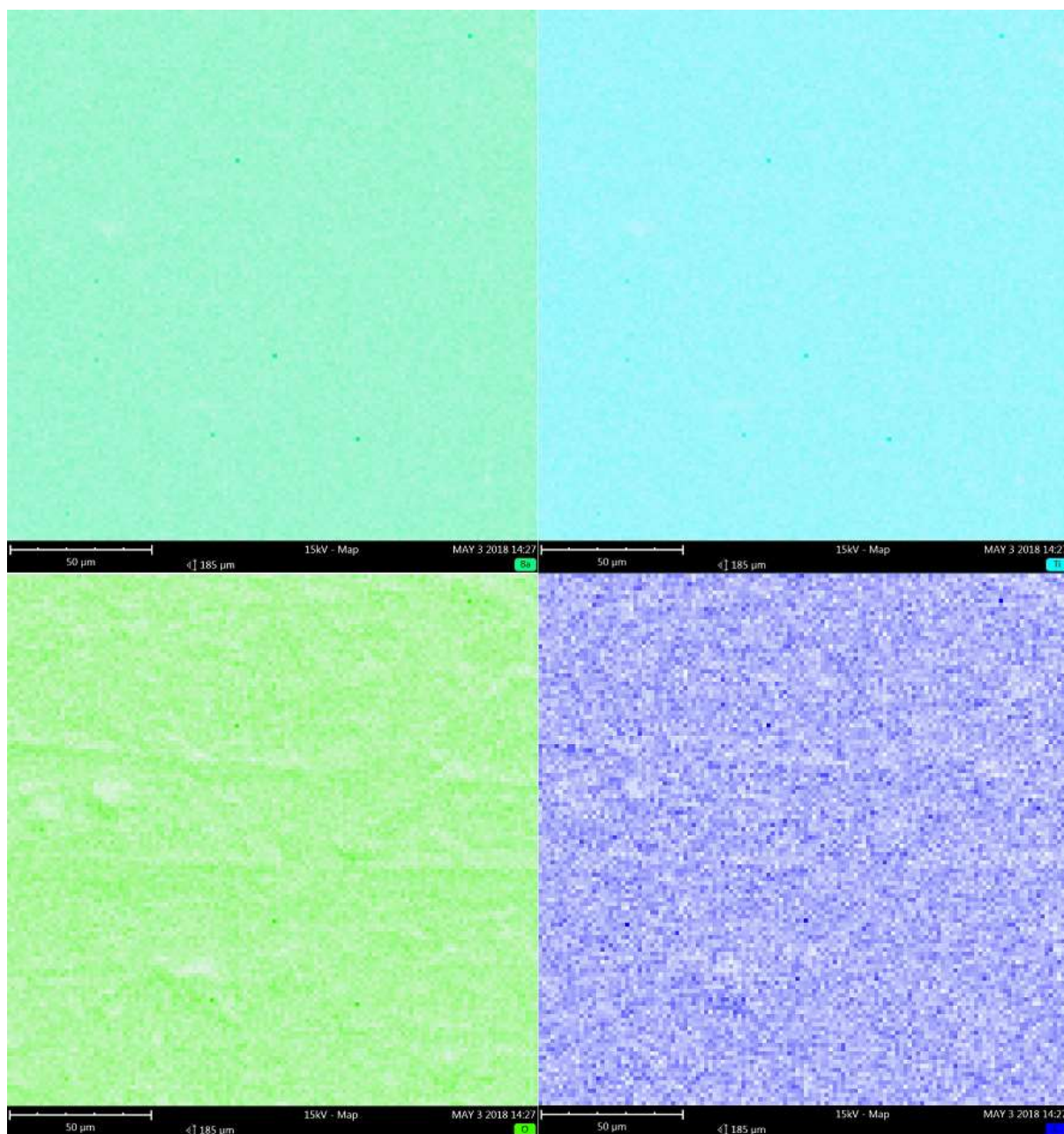
Obr. 20: Grafická závislost ztrátového činitele na teplotě a frekvenci - $\text{tg } \delta = f(T, f)$, SPS 950°C

Atomový podíl jednotlivých prvků:

- O – 51,18 %
- Ba – 19,86 %
- Ti – 17,65 %
- C – 10,27 %
- Al – 1,05 %



Obr. 21: Zobrazení na elektronovém mikroskopu, SPS 950°C



Obr. 22: Zobrazení jednotlivých prvků, SPS 950°C

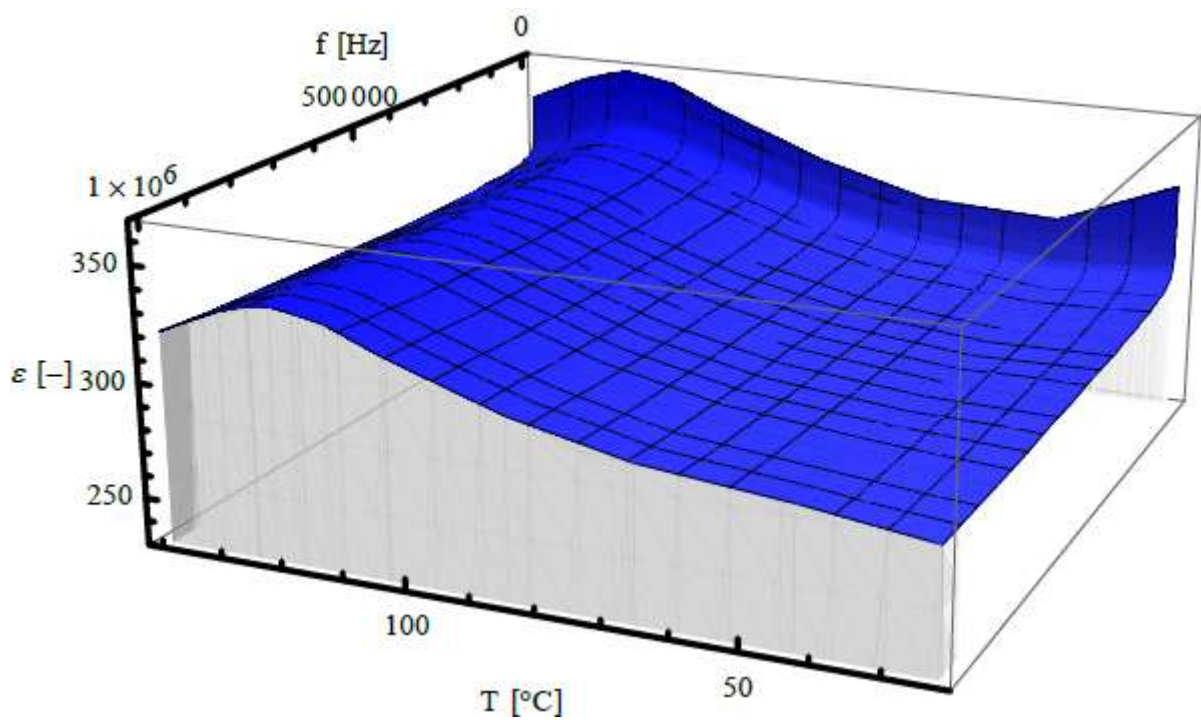
Diskuze:

Vzorek vyrobený při teplotě 950°C má dle naměřených hodnot fázový přechod při 120,9°C. Přechod je znovu potvrzen také zvýšením velikosti ztrátového činitele v této teplotní oblasti. Je zřejmé, že při nízkých kmitočtech tj. stovky Hz, nedochází k takové změně pozic nosičů náboje (v rámci dipólů Ba-O a Ti-O), jelikož nízká symetrie tetragonální fáze BTO v kombinaci s malou energií střídavého pole nedostačuje k jejich vychylování – ztráty tudíž dosahují mnohem menších hodnot než při vysokých frekvencích.

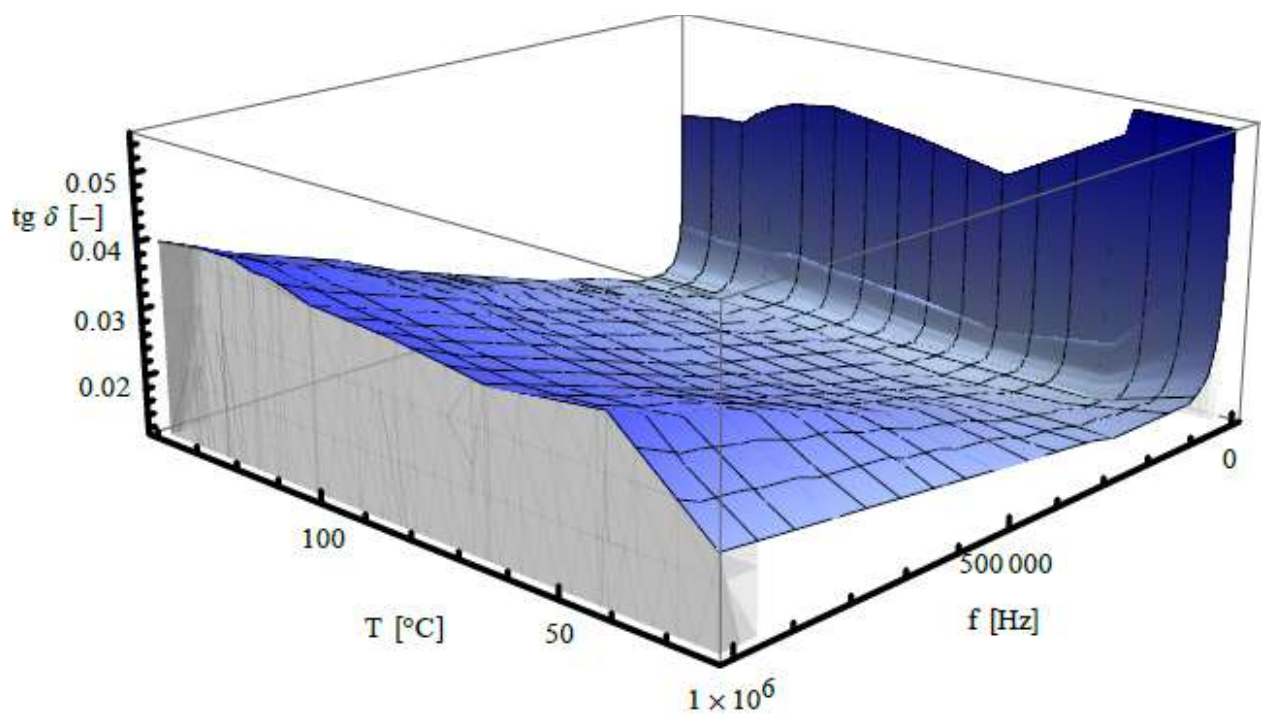
Stechiometrie v tomto případě téměř odpovídá poměru ideálního BTO, což je 1:1:3. To potvrzuje vysokou hodnotu permitivity - přibližně 2500, i při pokojové teplotě. Ztrátový činitel by s ohledem na kovový charakter (vyšší podíl barya než odpovídá ideálnímu BTO) mohl dosahovat nižších hodnot. Obr. 21 znovu ukazuje výskyt hliníku, který byl jako v předchozím případě způsoben napařováním elektrod.

Porovnáním s SPS-1200 lze říci, že snížení teploty sintrování omezilo procentuální podíl uhlíku ve vzorku, rozprostření uhlíku je současně velice rovnoměrné, bez přítomnosti větších inkluzí. Obr. 21 současně naznačuje, že se v tomto případě jedná o velice jemná zrna prášku, vytvářející materiál s nízkou porozitou a dobrým podílem tetragonální struktury [18]. Tomu odpovídá také velikost objemové rezistivity $10^9 \Omega \cdot m$. Lze říci, že se jedná o velice kvalitní vzorek – spadající do kondenzátorové keramiky druhého typu.

4.4.4 WSP



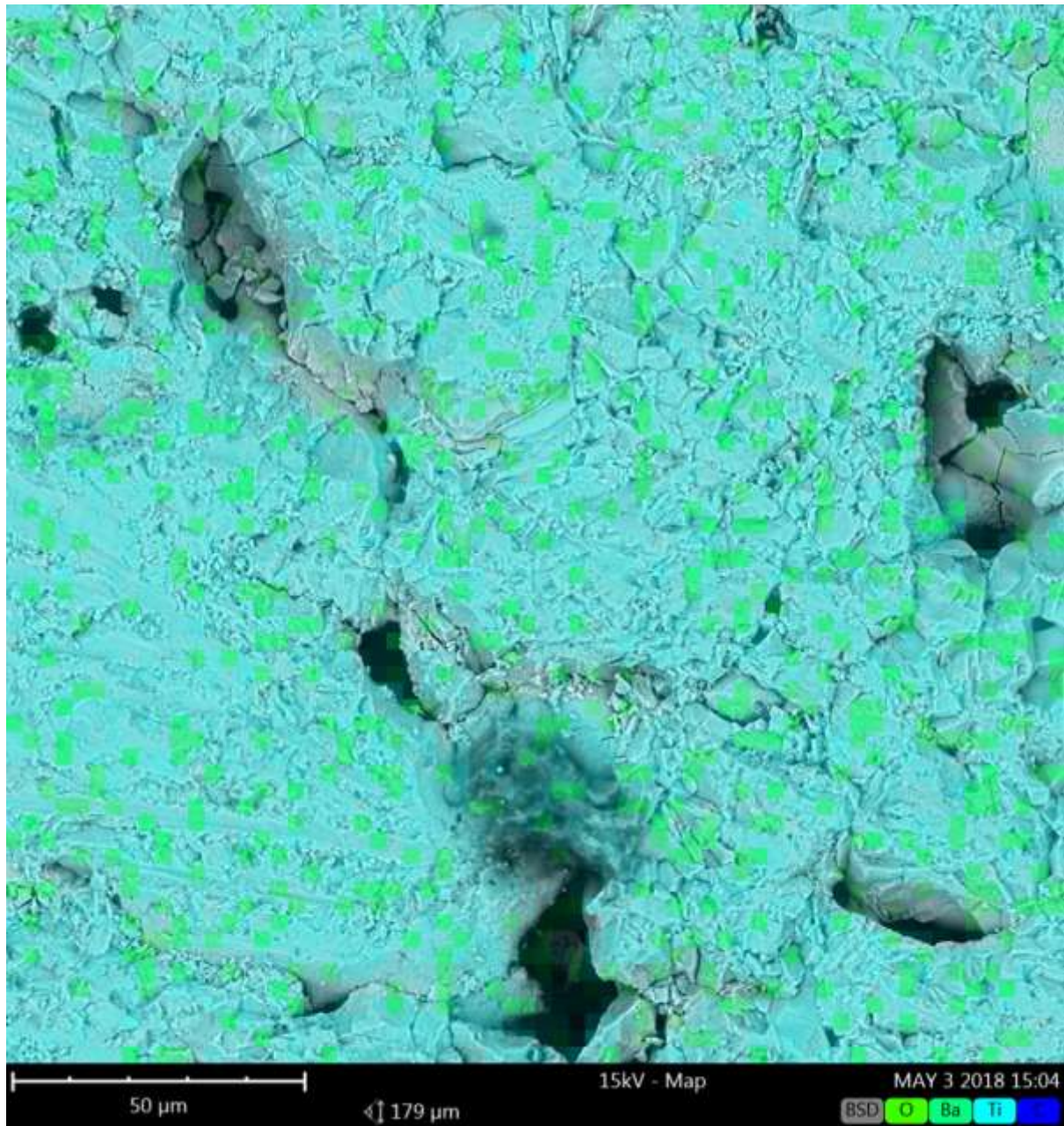
Obr. 23: Grafická závislost relativní permitivity na teplotě a frekvenci - $\epsilon_r = f(T, f)$, WSP



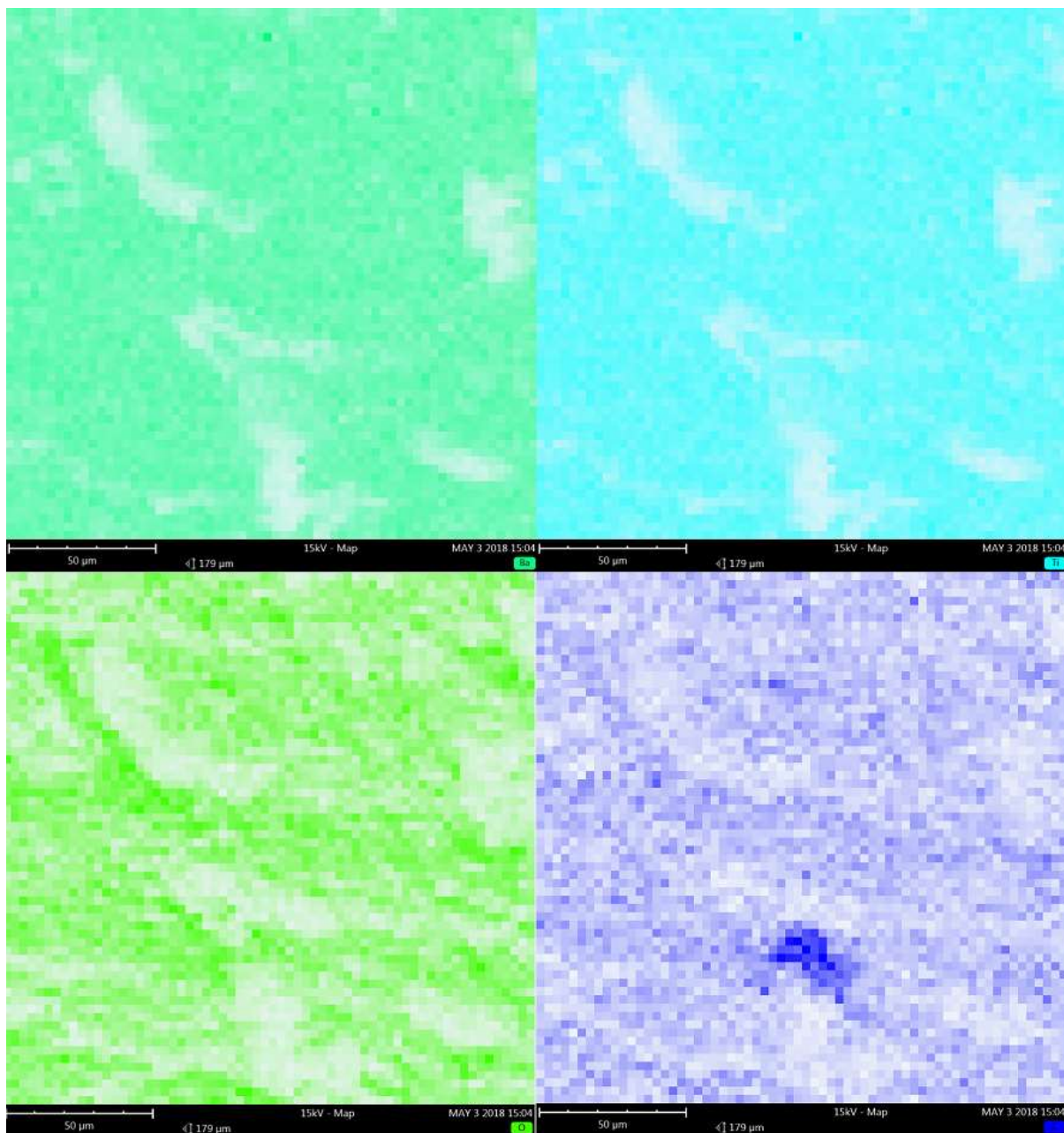
Obr. 24: Grafická závislost ztrátového činitele na teplotě a frekvenci - $\text{tg } \delta = f(T, f)$, WSP

Atomový podíl jednotlivých prvků:

- O – 51,09 %
- Ba – 20,84 %
- Ti – 18,57 %
- C – 9,50 %



Obr. 25: Zobrazení na elektronovém mikroskopu, WSP



Obr. 26: Zobrazení jednotlivých prvků, WSP

Diskuze:

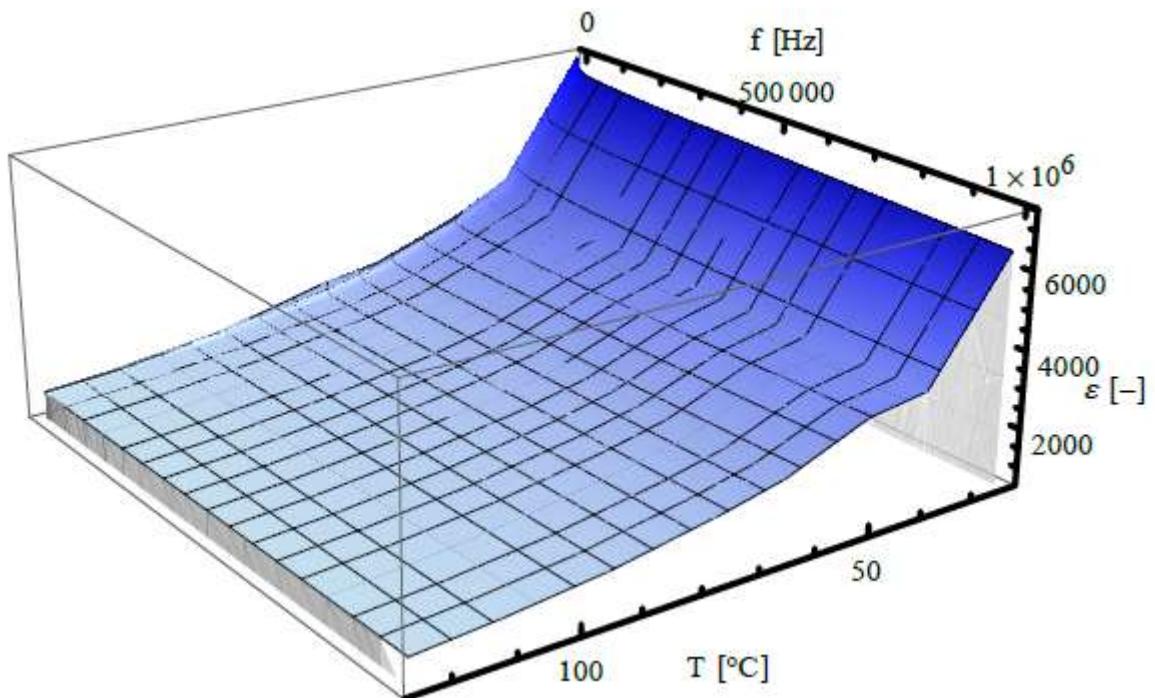
Vzorek vytvořený metodou plazmového stříkání, vykazuje fázový přechod při 121,7°C - přechod zvětšuje permitivitu ovšem pouze o desítky. Domnívám se, že to je zapříčiněno nízkou koncentrací feroelektrické fáze. Proto také v oblasti přechodu nedochází k výraznému zvětšení ztrátového činitele.

Zajímavý je fakt, že podíl jednotlivých prvků ve vzorku je uspokojivý, i přes částečně neproporcionální kyslík, jenž by v ideálním případě měl být o necelých 5 % vyšší. Větší podíl kyslíku by měl za následek strmější nárůst fázového přechodu.

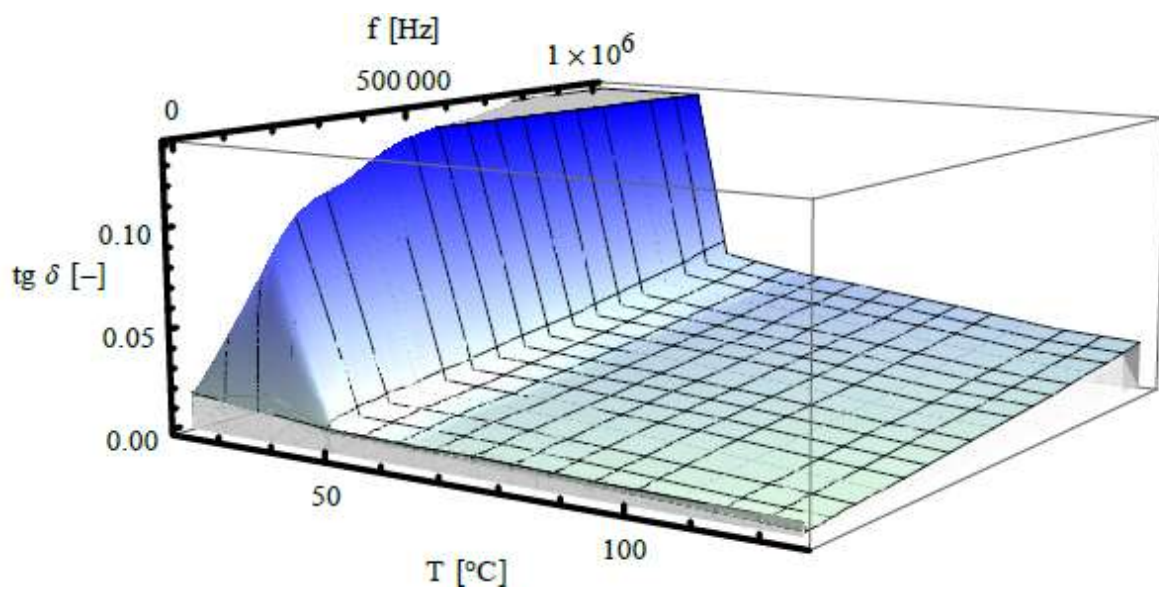
Nižší než požadovaný podíl kyslíku ovšem nevysvětluje, proč je fázový přechod roven téměř nepatrnému zvýšení dielektrické konstanty. Malá změna permitivity je pravděpodobně způsobena nižším podílem feroelektrické fáze, která je ovlivněna nanášením jednotlivých vrstev na sebe a tudíž doprovázena větší porozitou. Vysokou koncentraci trhlin uvnitř vzorku potvrzuje obr. 25 a 26, na kterých je vidět, že tmavě zbarvené plošky představují póry uvnitř materiálu. To potvrzuje fakt, že v případě výskytu dalších prvků, respektive nečistot, uvnitř vzorku by se značně snížila velikost objemové rezistivity – ta ovšem v tomto případě dosahuje $10^8 \Omega \cdot m$.

Jako v případě předešlých vzorků – je u nízkých frekvencí dosaženo vyšších ztrát, to může být způsobeno nedostatečnou vodivostí vzorku při nízkých frekvencích, měření poté není zcela směřodonné. Při vyšších frekvencích impedance vzorku klesá a není tudíž problém vzorek proměřit. Rovněž může být měření při nízkých frekvencích ovlivněno rušivými vlivy samotného měřicího zařízení, či napájecí sítě.

4.4.5 Komerční vzorek



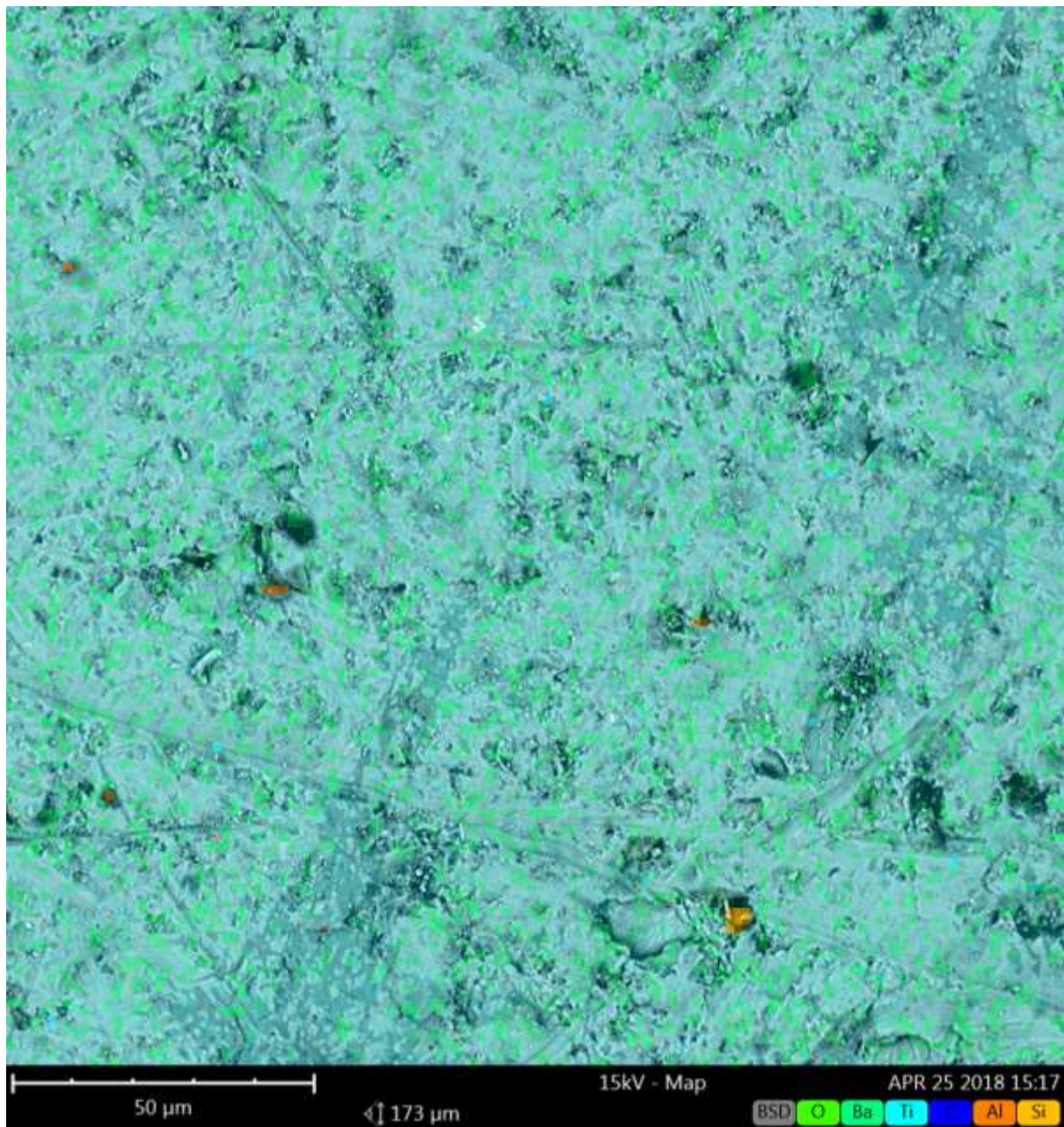
Obr. 27: Grafická závislost relativní permitivity na teplotě a frekvenci - $\epsilon_r = f(T, f)$, komerční vzorek



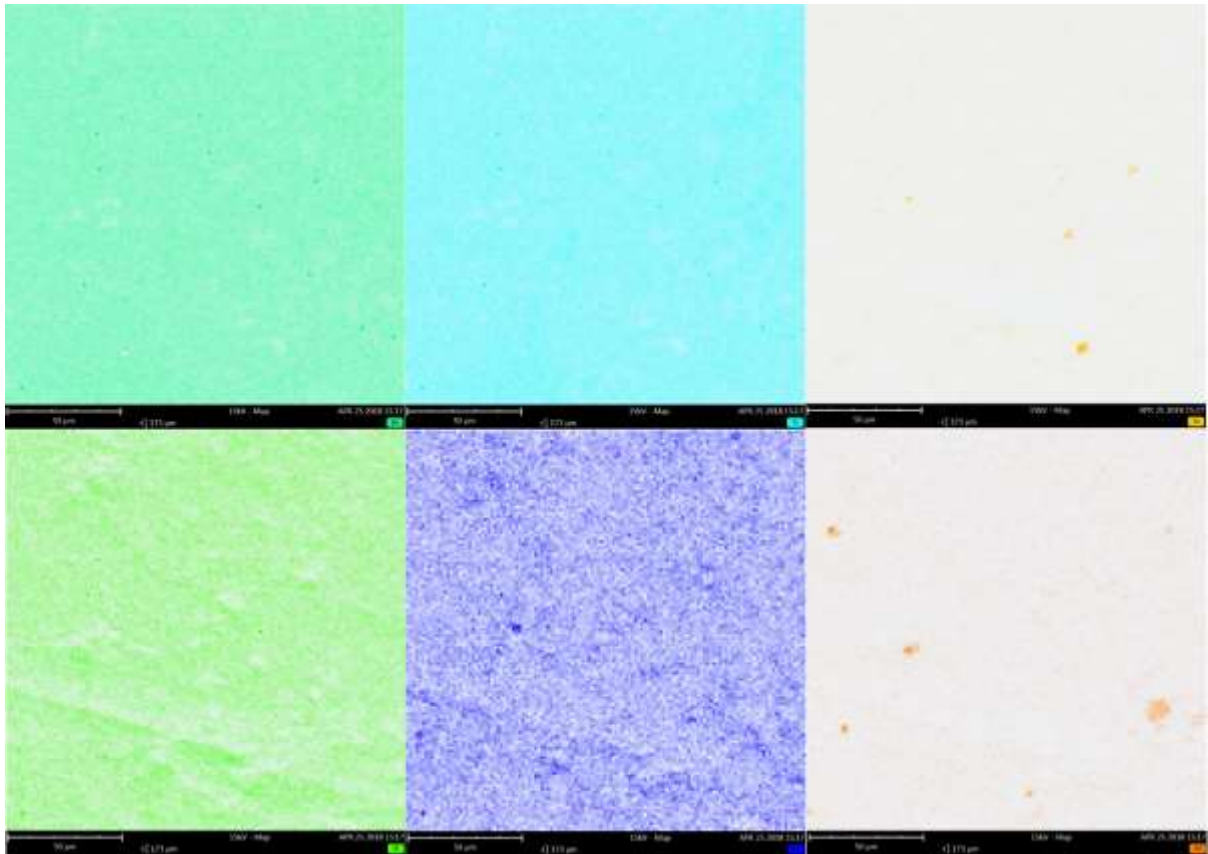
Obr. 28: Grafická závislost ztrátového činitele na teplotě a frekvenci - $\text{tg } \delta = f(T, f)$, komerční vzorek

Atomový podíl jednotlivých prvků:

- O – 47,31 %
- Ba – 17,99 %
- Ti – 17,45 %
- C – 15,80 %
- Al – 0,85 %
- Si – 0,61 %



Obr. 29: Zobrazení na elektronovém mikroskopu, komerční vzorek



Obr. 30: Zobrazení jednotlivých prvků – horní řada zleva: Ba, Ti, Si; dolní řada zleva: O, C, Al, komerční vzorek

Diskuze:

U komerčního vzorku rovněž dochází k fázové transformaci, nicméně v oblasti pokojové teploty, což bude zapříčiněno parciálním nahrazením barya jiným dvoumocným prvkem – nejspíše olovem nebo stronciem.

Z obr. 27, 28 je patrné, že permitivita není nijak zvláště závislá na frekvenci. Ztrátový činitel se zvyšuje v oblasti fázové transformace, i v průběhu přechodu však dosahuje velice nízkých hodnot.. Rovněž roste se zvětšující se frekvencí, což je nejspíše způsobeno uhlíkem, který má v tomto vzorku velký atomový podíl.

Ve vzorku se dle obr. 29 vyskytuje křemík, dá se předpokládat, že se jedná o nečistotu. Prvková analýza naznačuje malý podíl olova, přibližně 0,7 %, u tohoto prvku není ovšem výskyt daný s velkou přesností. Proto se domnívám, že se ve vzorku bude nacházet spíše stroncium, rovněž disponující krychlovou, plošně centrovanou krystalovou mřížkou a zároveň podobnou relativní hmotností jako baryum. To potvrzuje fakt, že stroncium posouvá fázový přechod do oblasti nižších teplot, aniž by došlo ke snížení strmosti. Na druhé straně olovo mající velkou relativní atomovou hmotnost nedovoluje tak strmou změnu permitivity, což také neodpovídá průběhu na obr. 27.

Na tomto vzorku jsem zároveň zkoušel jakési stárnutí, kdy jsem vzorek nechal na 168h na 250°C v peci. Očekával jsem, že by mohlo dojít k uvolnění kyslíku z krystalové mřížky BTO a tedy změně stechiometrických koeficientů – důsledkem by bylo snížení relativní permitivity a zvýšení ztrátového činitele. Tento předpoklad se ovšem nepotvrdil.

Komerční vzorek je v každém případě vzorkem s vysokou hodnotou permitivity a nízkým ztrátovým činitelem, lze ho tedy rovněž zařadit mezi kondenzátorovou keramiku druhého typu. Zároveň dosahuje vysoké hodnoty objemové rezistivity a to $10^{11} \Omega \cdot m$.

Faktem ovšem je, že tento vzorek má velice dobré vlastnosti jen v oblasti pokojové teploty. Cílem ostatních zkoumaných výrobních metod je rozšířit stabilitu elektrického chování BTO i do jiných teplotních oblastí, což se na vzorcích, které byly pro mou práci k dispozici, potvrzuje jen z části – zejména dielektrické ztráty u nich zůstávají nevyhodně vysoké v porovnání s tímto vzorkem.

5 Porovnání ekonomické náročnosti metod výroby keramického materiálu

V rámci této práce jsou porovnávány dva způsoby výroby keramických materiálů. Prvním způsobem je ***Spark Plasma Sintering***, neboli ***SPS***. Jedná se o relativně rychlý způsob výroby keramik, neboť lze dosáhnout velmi vysoké teploty ve velmi krátkém intervalu. Toho je dosaženo tím, že proud, který vytváří teplo v podobě Jouleových ztrát, prochází přímo práškem sintrovaného materiálu, pokud se jedná o vodivý materiál. V případě nevodivého materiálu, proud neprochází přímo sintrovaným práškem, nýbrž v jeho těsné blízkosti tj. grafitem, který je díky kovalentním vazbám dobrým vodičem tepla. Ohřev, kterého je možno dosáhnout je přibližně až 700°C za minutu. Nedostatkem této metody je fakt, že se jedná o proces, jenž je časově náročný z hlediska přípravy, chladnutí a zároveň za předpokladu, že by bylo nutné vyrobit větší množství takto vyrobených kusů výrobku, byl by tento způsob velmi neefektivní.

V případě SPS hovoříme o takzvaném procesu slinování keramik, respektive o slinování s použitím tlaku. Existuje ovšem také slinování bez použití tlaku, lití, lisování, případně vstřikování za horka. V tomto případě porovnávám SPS s metodou žárového stříkání, kterou je plazmové stříkání.

Metoda ***plazmového stříkání*** je v porovnání s SPS komplexnějším a na přípravu navíc ještě náročnějším procesem. Touto metodou je možno, v případě potřeby, nanést mnohem více materiálu najednou. Tudíž využít mnohem větší množství materiálu za kratší časový úsek. Mimo to, je možné dosáhnout výrazně vyšších teplot než u SPS. Plazmové stříkání je založeno na využití plazmatu, více v části 3.3.

Aby bylo možné porovnat ekonomickou náročnost dvou výše zmíněných metod, musíme nejdříve definovat pojem náklady. Ty lze chápat jako sumu peněžních prostředků, spotřebovaných k dosažení vytvoření výstupu. Jinými slovy se jedná o součet všech peněžních prostředků, vložených do výroby požadovaného výstupu tj. finálního produktu. Jedná se tudíž o všechny náklady, vynaložené k vytvoření nanesené vrstvy žádaného materiálu, použitím jedné, či druhé metody [19].

Tab. 2 představuje náklady pro metodu plazmového stříkání. V tabulce uvažujeme pouze náklady přímé, neboli náklady přímo spjaté s výrobou daného produktu [19]. V tabulce rozlišuji dva sloupce – první pro dobu trvání 1 h 36 min považuji za jakýsi referenční vzorek. Důvodem je, že jsem měl možnost právě při tomto způsobu výroby být a právě k této době trvání mi byly poskytnuty některé informace Ústavem fyziky plazmatu AV ČR.

Jak již bylo řečeno, délka procesu byla jedna hodina a třicet šest minut, nanášená vrstva měla tloušťku 4,4 mm, což je velice atypická velikost. Proto dále uvádím druhý sloupec, ve kterém jsem hodnoty lineárně aproximoval na dobu trvání jedné hodiny, neboť to je přibližně průměrná doba trvání výroby vrstvy normální velikosti (2,5 mm).

Pro metodu plazmového stříkání byly AV stanoveny následující náklady – spotřeba energie, technických plynů a prášku a zároveň odpisy. Do tabulky nákladů jsem dále zahrnul mzdy dvou pracovníků na obsluhu celého procesu, mzdu odpovídající délce instalace podložek a naprogramování robota a zdravotní a sociální pojištění. Níže je uvedeno, jak jsem uvažoval při výpočtu výše zmíněných hodnot.

Spotřeba prášku: za celý proces bylo spotřebováno 4,5 kg materiálu, v uvažovaném případě se jedná o standardní bílý korund (Al_2O_3), který je dostupný za 45 Kč/kg, proto celková částka 203 Kč. Ceny extrémně čistých keramických prášků se však mohou pohybovat i v hladině až 30x vyšší než při použití „technické čistoty“, jež je k řadě aplikací postačující.

Mzdy pracovníků: uvažoval jsem medián mezd technických odborných pracovníků dle statistického úřadu, jedná se o 29 033 Kč měsíčně. Další postup je uveden v rovnici níže:

$$mzda = \frac{29\,033}{20 * 8} * 2 * 1,6$$

kde hodnota 20 reprezentuje počet pracovních dní v jednom měsíci, číslo 8 představuje denní pracovní dobu, číslo 2 respektuje dva pracovníky a 1,6 je procentuální vyjádření 1 hodiny a 36 minut, přičemž 1 hodina je 100%. Hodnota „mzda“ odpovídá výsledné mzdě dvou pracovníků vztažené na zmiňované trvání procesu.

Instalace podložek a naprogramování robota: jedná se o totožnou situaci jako u výše počítané mzdy s tím rozdílem, že hodnota není násobena číslem dvě, ale pouze hodnotou 1,5. Průměrná délka instalace a naprogramování je totiž 1,5 hodiny.

Zdravotní pojištění: je určeno z měsíčních mezd dvou pracovníků, tj. výpočet je stejný - viz Mzdy pracovníků, pouze je výsledek vynásoben 0,09, což je hodnota, jež právnické osoby odvádí za své zaměstnance.

Sociální pojištění: počítáno analogicky jako zdravotní pojištění, velikost sociálního pojištění, které zaměstnavatel odvádí je ovšem 25%, z toho důvodu je výsledek vynásoben 0,25.

Suma všech výše uvedených nákladů je rovna výsledným nákladům na tuto metodu. Pravý sloupec tedy pouze reprezentuje hodinové procesy, za které je za běžných okolností možné bez problémů vytvořit tloušťku typických rozměrů. Všechny hodnoty, s výjimkou instalace a naprogramování

robota jsou tedy pouze násobkem levého sloupce hodnotou 0,625. Tato hodnota respektuje délku časového trvání procesu tj. jedné hodiny.

Důležité je také podotknout, že nanášení vrstvy zahrnuje také chladicí cykly mezi jednotlivými po sobě jdoucími vrstvami, hodinový proces tudíž neznamena neustálé nanášení vrstev na sebe. Taktéž je podstatné uvážit, že například naprogramování robota je činnost, jež je vykonána pouze jednou, tudíž s větším počtem stejnorodých výrobků bude čas a s ním spojené náklady, klesat.

| Přímé náklady | | Přímé náklady | |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|
| Délka procesu | 1 h 36 min | Délka procesu | 1 h |
| | | | |
| Spotřeba energie | 1 514 Kč | Spotřeba energie | 946 Kč |
| Spotřeba technických plynů | 242 Kč | Spotřeba technických plynů | 151 Kč |
| Spotřeba prášku | 203 Kč | Spotřeba prášku | 127 Kč |
| Odpisy | 303 Kč | Odpisy | 189 Kč |
| Mzda dvou pracovníků na obsluhu | 581 Kč | Mzda dvou pracovníků na obsluhu | 363 Kč |
| Instalace a naprogramování robota | 272 Kč | Instalace a naprogramování robota | 272 Kč |
| Zdravotní pojištění | 52 Kč | Zdravotní pojištění | 33 Kč |
| Sociální pojištění | 145 Kč | Sociální pojištění | 91 Kč |
| | | | |
| Celkové náklady | 3 311 Kč | Celkové náklady | 2 172 Kč |

Tab. 2: Náklady plazmové stříkání

Metoda SPS, jež je druhou porovnávanou výrobní technologií, je proces trvající průměrně hodinu a čtyřicet minut. V tomto případě je tab. 3 vztažena pouze k tomuto času, neboť právě za tento čas je možné vytvořit většinu výrobků. Před samotnou kalkulací nákladů je potřebné říci, že tato metoda je využívána především pro kusovou tvorbu, tím je míněno, že v intervalu jednoho pracovního dne, lze tímto způsobem vyrobit maximálně tři kusy. Výpočet nákladů na tuto metodu je uveden níže.

Spotřeba energie: byla stanovena AV na hodnotu 2 350 Kč/h. V rámci celého 100 minutového procesu výroby, ovšem pouze 45 minut dochází ke spotřebě energie. Cenu „spotřeba_e“ za 45 minut jsem stanovil přímou úměrou následovně:

$$spotřeba_e = \frac{45 * 2\,350}{60}$$

kde 45 je doba spotřeby energie, 2350 je částka reprezentující hodinovou spotřebu a 60 respektuje právě zmíněnou hodinu.

Odpisy: uvažoval jsem zařízení, jež stálo 150 000 USD, přičemž aktuální kurz amerického dolaru je asi 20,65 Kč. Kapacita zařízení je garantována po dobu 30 let užívání, odpisy odpovídající hodině a čtyřiceti minutám jsou tedy rovny:

$$odpis = \frac{3\,097\,893}{30 * 240 * 8} * 1,67$$

kde 3 097 893 je hodnota zařízení, 30 je kapacita zařízení tj. 30 let, 240 symbolizuje počet pracovních dní v roce, číslo osm naopak délku pracovní doby a 1,67 reflektuje dobu trvání procesu.

Mzda: znovu uvažuji mzdu technického odborného pracovníka jako v případě plazmového stříkání, pouze s rozdílem časového trvání - 100 minut.

Zdravotní a sociální pojištění: stejně jako u technologie plazmového stříkání. Jediná diference je pouze přepočítání na hodinu a čtyřicet minut, to je respektováno násobením hodnotou 1,67.

| Přímé náklady | |
|------------------------|-----------------|
| Délka procesu | 1 h 40 min |
| Spotřeba energie | 1 763 Kč |
| Odpisy | 90 Kč |
| Mzda | 303 Kč |
| Zdravotní pojištění | 27 Kč |
| Sociální pojištění | 76 Kč |
| Celkové náklady | 2 258 Kč |

Tab. 3: Náklady SPS

Do časového intervalu je zahrnuta doba přípravy, slinování samotné, ale také chladnutí výrobku a jeho očištění. V našem případě by délka výroby, tj. 1 hodina a 40 minut, měla přibližně odpovídat délce výroby Al₂O₃. Délka trvání se odvíjí především od množství slinovaného materiálu, neboť je potřeba různé množství energie pro dostatečné prohřátí a tudíž i spotřeba energie je rozdílná.

Spotřebovaný materiál v tomto případě zanedbáváme, neboť v porovnání s metodou plazmového stříkání je spotřeba materiálu mnohem nižší, zároveň zde není spotřeba technického plynu.

Dvě výše zmiňované metody jsem navíc porovnal pomocí mezních nákladů. Lze předpokládat, že gradient mezních, neboli marginálních nákladů se u metody SPS bude s měnícím se počtem výstupů lišit velice málo. To je dáno celkovými náklady, které se při výrobě druhého kusu liší pouze o velice malou částku představující přípravu dalšího výrobku, a to v okamžiku, kdy první kus se již vytváří. Doba přípravy je přibližně 20 minut, odečtená hodnota je tudíž respektována mzdou odpovídající dvaceti minutám.

Náklady na plazmové stříkání se oproti tomu s dalším vyrobeným produktem značně sníží. Výše již bylo řečeno, že se jedná o instalaci zařízení a naprogramování robota, částka náležící této položce se při výrobě druhého shodného produktu již nebude uvažovat. Z toho plynou marginální náklady, klesající s výrazně strmější tendencí. V následujících tabulkách jsou vypočítány marginální náklady, značeny MC, v závislosti na měnícím se počtu vyrobených kusů Q. TC jsou celkové náklady na vyrobený počet kusů.

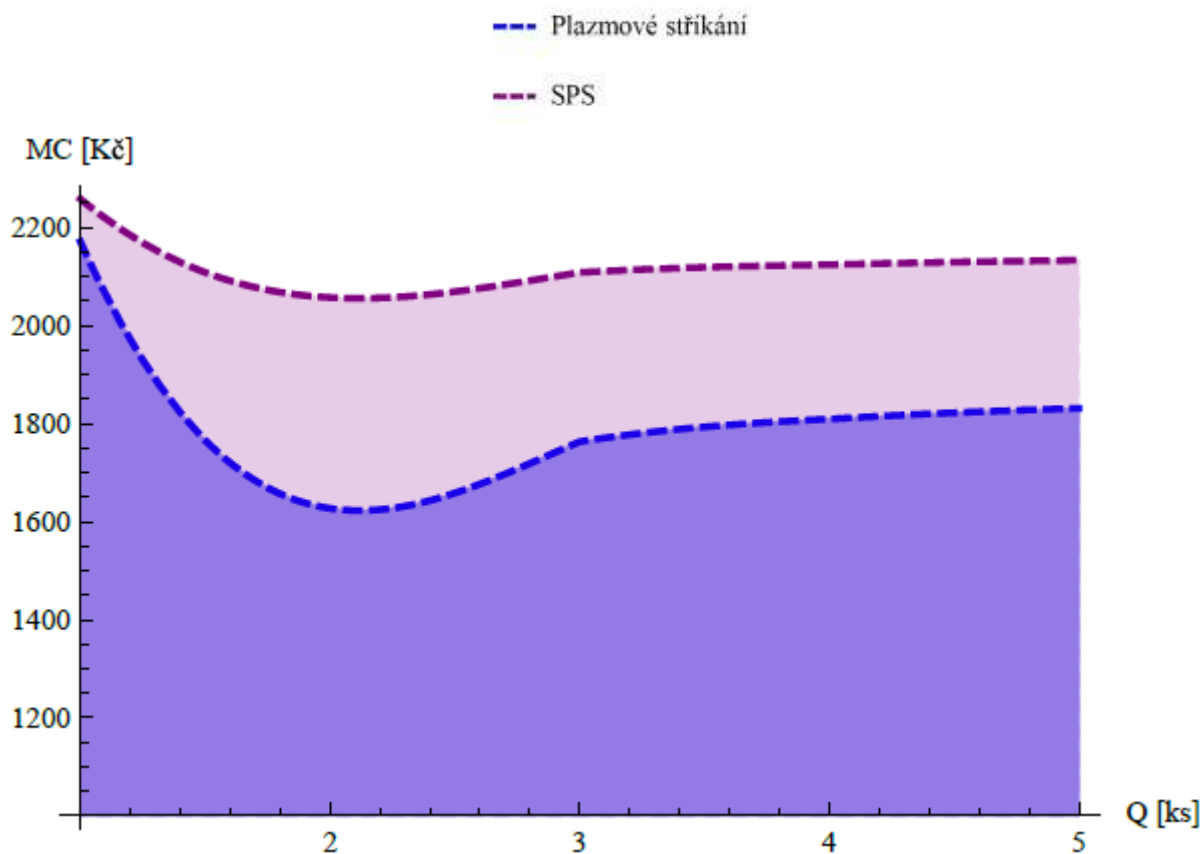
| Q [ks] | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| TC [Kč] | 2 172 | 3 799 | 5 698 | 7 598 | 9 497 | 11 397 | 13 296 | 15 196 | 17 095 | 18 995 |
| MC [Kč] | 2 172 | 1 627 | 1 763 | 1 809 | 1 831 | 1 845 | 1 854 | 1 861 | 1 865 | 1 869 |

Tab. 4: Mezní náklady plazmové stříkání

| Q [ks] | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| TC [Kč] | 2 258 | 4 316 | 6 474 | 8 632 | 10 790 | 12 948 | 15 105 | 17 263 | 19 421 | 21 579 |
| MC [Kč] | 2 258 | 2 057 | 2 108 | 2 124 | 2 133 | 2 138 | 2 141 | 2 144 | 2 145 | 2 147 |

Tab. 5: Mezní náklady SPS

Grafické znázornění obou tabulek je zobrazeno níže, jedná se však pouhý model, z toho důvodu, že analytické vyjádření obou funkcí není známé. Navíc pro větší počet výrobků je model značně nepřesný.



Obr. 31: Grafické vyjádření $MC = f(Q)$

Porovnáním celkových nákladů plazmového stříkání a SPS je možné vyvodit závěr, že v případě výroby pouze jednoho výrobku, by bylo plazmové stříkání šetrnější. Také pokud bychom chtěli vyrobit větší množství, je metoda plazmového stříkání teoreticky efektivnějším způsobem. Důležitý je ovšem fakt, že metoda plazmového stříkání reálně využívá velmi malé množství prášku, který do procesu doopravdy vstoupí. Jinými slovy, velké množství nanášeného materiálu se odpaří, nebo nedojde vůbec k nanesení materiálu na plochu, na níž má materiál dopadat. Dle vypočtených hodnot je v případě této metody dokonce využito pouze 23% spotřebovaného prášku. Z měření v praktické části navíc vyplývá, že při metodě WSP vzniká v materiálu velké množství dutin, které jsou nežádoucí a zhoršují žádoucí parametry.

Naopak metoda SPS se řadí mezi takzvané bezodpadové metody, jedná se tedy o metodu, která beze zbytku využije všechnen použitý materiál. Ačkoli se tedy technologie SPS jeví jako dražší a to potvrzuje také model mezních nákladů, praktická část naznačuje, že výrobky vytvořené touto technologií dosahují lepších parametrů.

Za předpokladu, že by oba výrobky byly prodávány za stejnou cenu, byla by výroba keramických materiálů výhodnější, pokud by se užívala především metoda WSP, neboť by zisk byl větší o množinu vybarvenou světle fialovou barvou - obr. 31. Z pohledu právnické osoby by tudíž do grafu také patřila cena výrobku, přičemž průsečík právě zmíněné ceny a mezních nákladů by představoval největší možný zisk. Dále od tohoto význačného bodu by již docházelo ke ztrátě.

Závěrem je dobré zmínit, že metodou SPS ovšem můžeme vytvářet kusy předem definovaných tvarů, bez nutnosti dalšího obrobení. Naopak metodou plazmového stříkání lze nanášet vrstvy větších tloušťek.

6 Závěr

V rámci bakalářské práce byly porovnány parametry feroelektrických keramik v závislosti na odlišných výrobních technologiích. Z praktické části vyplývá skutečnost, že vzorek SPS, vyrobený při 950°C dosahuje nejlepších parametrů. Užití vyšší teploty je s ohledem na vzorek SPS - 1200°C, 80MPa již nežádoucí, neboť dochází k ovlivnění krystalové struktury nežádoucím uhlíkem, uvolněným z grafitové objímky. Vzorek SPS-1200 vykazuje silně ovlivněné parametry Maxwell-Wagnerovou polarizací, jenž znemožňuje praktické využití tohoto vzorku.

Vzorek vytvořený konvenčním slinutím dosahuje dobrých parametrů, znatelný rozdíl je však v hustotě zrn, která snižuje výslednou permitivitu. Zároveň je patrné ovlivnění naměřených hodnot výslednými stechiometrickými koeficienty – z výsledků plyne, že aplikací více stupňového slinování došlo k uvolnění atomů kyslíku z krystalové mřížky, což je příčinou vyššího ztrátového činitele a snížení relativní permitivity.

Užití inertního plynu v procesu plazmového stříkání potvrzuje nepřítomnost nečistot ve vzorku vytvořeném touto technologií. Vzorek je ovšem velmi porézní a to v konečném důsledku značně ovlivňuje relativní permitivitu, která dosahuje v tomto případě nízkých hodnot, v porovnání se zbývajícími vzorky.

Komerční vzorek dosahuje kvalitních parametrů, i přes poměrně vysoký podíl atomů uhlíku. Vzhledem ke grafickému vyhodnocení tohoto vzorku, lze potvrdit přítomnost posouvače, nejspíše stroncia, do oblasti nižších, tj. pokojových teplot.

Porovnání ekonomické náročnosti výroby, poukazuje na nákladnější výrobu SPS vzorků. Při uvážení výsledné kvality se však zdá být lepší variantou. Technologie WSP, ačkoli nedosáhla tak kvalitních hodnot, je ekonomicky šetrnější a lze jí vytvořit mnohem větší množství vzorků v kratším časovém intervalu. Na závěr je však nutné podotknout, že tyto výrobní technologie si vzájemně nekonkurují. Nelze tedy jednoznačně říci, která varianta je z ekonomického hlediska lepší, neb každá má své přednosti a záleží tak na prioritách odběratelů.

V rámci navazující magisterské práce bych rád navázal na tuto práci a proměřil BTO v širším teplotním rozsahu, případně se podíval na problematiku stárnutí keramických materiálů, závislost stechiometrických koeficientů na výrobní teplotě, nebo na piezoelektrický koeficient d_{33} .

Citovaná literatura

- [1] RAŠKA, J. *Modelování a aproximace absorpčních dějů v dielektrických materiálech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=102791
- [2] KOS, L. *Studium feroelektrických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=58109
- [3] PANKRÁČ, V. *Pomocné texty k přednáškám z teorie elektromagnetického pole*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, 2013. https://elmag.fel.cvut.cz/sites/default/files/users/pankrac/files/text_A1B17EMP.pdf
- [4] RICHERSON, David W. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Taylor &, 2006. Materials engineering (Taylor & Francis). ISBN 1574446932.
- [5] ZIMÁKOVÁ, J. *Měření permitivity a ztrátového činitele vody: diplomová práce*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=54809
- [6] KAO, Kwan-Chi. *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes*. Boston: Academic Press, c2004. ISBN 0123965616.
- [7] SOLIMAN, Ragab M., *Early stages of polymer crystalization studied by dielectric spektroskopie*, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock, 2004. <http://www.polymerphysik.uni-rostock.de/publication/theses/pdf/soliman.pdf>
- [8] PRODROMAKIS, T.; PAPAVALASSILIOU, C. *Engineering the Maxwell-Wagner polarization effect*. Applied Surface Science. London: Imperial College, Circuits and Systems Group, Department of Electrical and Electronic Engineering, 2009, s. 6989-6994. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433209002931>
- [9] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. Praha: nakladatelství BEN – technická literatura. 2006. ISBN 8073001896.

- [10] RICHERSON, David W. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. 2nd edition, revised and expanded, 1992, <https://archive.org/details/DavidRicherson1992ModernCeramicEngineering>
- [11] PAVELKA, P. *Feroelektrika v elektrickém poli*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012 https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=54156
- [12] PRŮDEK, M. *Slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=41958
- [13] SUÁREZ, M. et al. *Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials*. 2013 <https://www.intechopen.com/books/sintering-applications/challenges-and-opportunities-for-spark-plasma-sintering-a-key-technology-for-a-new-generation-of-mat>
- [14] AALUND, R. *Spark Plasma Sintering*. Ceramic Industry magazine. 2008 <http://www.thermaltechnology.com/pdf/SPS%20Reprint%20may08.pdf>
- [15] INSTITUTE OF PLASMA PHYSICS OF THE CZECH ACADEMY OF SCIENCES, *Hybrid Water Stabilized Plasma Torch WSP-H 500*.
- [16] ČSN IEC 93, *Skúšky tuhých elektroizolačných materiálov. Metódy merania vnútornej resistivity a povrchovej resistivity tuhých elektroizolačných materiálov*.
- [17] ČSN IES 250, *Doporučené postupy ke stanovení permitivity a ztrátového činitele elektroizolačních materiálů při průmyslových, akustických a rozhlasových kmitočtech včetně metrových vlnových délek*.
- [18] Ctibor P., Sedlacek J., Ryukhtin V., Cinert J., Lukac F.: *Barium titanate nanometric polycrystalline ceramics fired by spark plasma sintering*. *Ceramics International* **42** (2016) 15989–15993.
- [19] FIALOVÁ, H.; FIALA, J. *Ekonomický slovník: s odborným výkladem česky a anglicky*. 3., aktualiz. a rozš. vyd. Praha: A plus, 2014. ISBN 978-80-87681-02-2

Použité symboly

Fyzikální veličiny:

| | | |
|----------------|-----------------------|---|
| \vec{p} | [C. m] | dipólový moment |
| Q | [C] | elektrický náboj |
| \vec{d} | [m] | vzdálenost vychýlení nábojů |
| \vec{P} | [C. m ⁻²] | polarizace |
| V | [m ³] | jednotkový objem |
| χ | [-] | elektrická susceptibilita |
| ϵ_0 | [F. m ⁻¹] | permitivita vakua |
| \vec{E} | [V. m ⁻¹] | intenzita elektrického pole |
| \vec{D} | [C. m ⁻²] | elektrická indukce |
| ϵ_r | [-] | relativní permitivita |
| C | [F] | kapacita měřeného vzorku |
| C_0 | [F] | kapacita vakuového kondenzátoru |
| ϵ^* | [-] | komplexní permitivita |
| ϵ' | [-] | relativní permitivita |
| ϵ'' | [-] | ztrátové číslo |
| ϵ | [F. m ⁻¹] | permitivita |
| tg δ | [-] | ztrátový činitel |
| $\sigma_{1,2}$ | [S.m ⁻¹] | konduktivita, také měrná elektrická vodivost |
| $h_{1,2}$ | [m] | tloušťka materiálu |
| $\tau_{1,2}$ | [s] | časové konstanty RC obvodů |
| τ | [s] | relaxační doba dielektrika |
| ω | [s ⁻¹] | úhlová frekvence |
| Z | [Ω] | impedance |
| ρ | [Ω .m] | objemová rezistivita |
| ρ_p | [Ω] | povrchová rezistivita |
| R | [Ω] | izolační odpor |
| S | [m ²] | plocha elektrod |
| l | [m] | obvod měřicí elektrody |
| t | [m] | vzdálenost mezi měřicí a ochrannou elektrodou |
| C_{kw} | [K] | Curie-Weissova konstanta |
| T | [K] | teplota |
| T_C | [K] | Curieova teplota |
| W | [J.m ⁻³] | ztráty za jeden polarizační cyklus |

| | | |
|-------------|------|---------------------------|
| d | [-] | piezoelektrická konstanta |
| p^x | [-] | pyroelektrický koeficient |
| \vec{F} | [N] | vektor síly |
| f | [Hz] | frekvence |
| ϑ | [°C] | teplota |
| p | [m] | průměr |

Ekonomické veličiny:

| | | |
|----|------|-----------------------|
| MC | [Kč] | mezní náklady |
| TC | [Kč] | celkové náklady |
| Q | [ks] | počet vyrobených kusů |