

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA PEDAGOGICKÁ



Disertační práce

2003

Mgr. Dagmar Panošová

Technická univerzita v Liberci

FAKULTA PEDAGOGICKÁ

Katedra fyziky

Obor: Fyzikální inženýrství

STANOVENÍ ELEKTROMECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ
VYBRANÝCH PIEZOELEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ

DETERMINATION OF THE ELECTROMECHANICAL PROPERTIES
OF SOME PIEZOELECTRIC MATERIALS

DIE BESTIMMUNG DER ELEKTROMECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN
FÜR AUSGEWÄHLTEN PIEZOELEKTRISCHEN MATERIALEN

Autor: Mgr. Dagmar Panošová (Barošová)

Adresa: Žitná 12A

Jablonec nad Nisou

466 01

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146070687

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Antonín Kopal, CSc.

Počet

stran	obrázků	tabulek	pramenů	příloh
130	87	20	67	1

V Liberci dne: 14. 11. 2003

Mgr. Dagmar Panošová – seznam publikací

Články v recenzovaných časopisech

- ♦ M.Abplanalp, D.Barošová, P.Bridenbaugh, J.Erhart, J.Fousek, P.Günter, J.Nosek and M.Šulc: „Ferroelectric domain structures in PZN-8%PT single crystals studied by scanning force microscopy“, *Solid State Communications* **119**, 2001, 7-12.
- ♦ M.Abplanalp, D.Barošová, P.Bridenbaugh, J.Erhart, J.Fousek, P.Günter, J.Nosek and M.Šulc: „Scanning force microscopy of domain structures in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -8% PbTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -29% PbTiO_3 “, *Journal of Applied Physics* **91**, 2002, 3797-3805.
- ♦ D.Barošová and S.Panoš: „Piezoelectric coefficients of L-alanine doped TGS crystals“, *Sensors & Actuators: A. Physical* **110**, 2004, 350-353.
- ♦ M.Šulc, D.Barošová: „Laser interferometry for piezoelectric material study-possibilities and limits“, *Ferroelectrics* **224**, 1999, 129-136.
- ♦ P.Hána, L.Burianová, D.Barošová, J.Zelenka: „Contribution to the measurement of the electromechanical coupling factor k_{33} of the piezoelectric ceramics“, *Ferroelectrics* **224**, 1999, 39-46.
- ♦ S.Panoš and D.Panošová: „Influence of the sample orientation in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals on the hydrostatic piezoelectric coefficients“, *CEJP* **1**, 2003, 91-99.

Príspevky na mezinárodních konferencích

Oral

- ♦ P. Hána, D. Panošová, S. Panoš and L. Burianová: „Phenomenology study of behaviour of L-alanine doped TGS crystals under hydrostatic pressure and electric field“. ECMS 2003 – Liberec 2.-4.6.2003.

Poster

- ♦ M.Šulc, D.Barošová: „Laser interferometry for piezoelectric material study-possibilities and limits“. Poster ECAPD IV'98.
- ♦ P.Hána, L.Burianová, D.Barošová, J.Zelenka: „Contribution to the measurement of the electromechanical coupling factor k_{33} of the piezoelectric ceramics“. Poster ECAPD IV'98.
- ♦ Yu.II.Tyagur, S.Panoš, L.Machonský, A.Kopal, L.Burianová, P.Hána, D.Barošová: „Ferroelectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ “. Poster, EMF9 – Praha 12.-16.7.1999.
- ♦ Yu.II.Tyagur, D.Barošová, S.Panoš, L.Burianová, P.Hána, L.Machonský, A.Kopal: „Dielectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals“. Poster, Xth International Scientific and Technical Conference "Complex Oxides, Chalcogenides and Halides for Functional Electronics" - Uzhgorod, Ukraine 26.-29.9.2000.
- ♦ D.Barošová, M.Novák, S.Panoš and M.Šulc: „Simple Optical Cryostat“. Poster ECM²S5, Toulouse, France, 30.5.-1.6.2001.
- ♦ D.Barošová and S.Panoš: „Piezoelectric coefficients of L-alanine doped TGS crystals“. Poster, Eurosensors XVI – Praha 15.-18.9.2002.

STANOVENÍ ELEKROMECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ VYBRANÝCH PIEZOELEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ

Disertační práce se zabývá měřením materiálových vlastností piezoelektrických materiálů PZN-PT, PMN-PT a L-alaninem dopovaného TGS. Úvodní část je věnována popisu experimentálních metod, na jejichž vývoji a zdokonalování se autorka podílela. Jsou zde popsány použité přístroje, sestavení experimentů a softwarová podpora. Je popsána také metoda Scanning Force Microscopy, která byla využita při pozorování doménové struktury materiálů PZN-PT a PMN-PT. U těchto dvou materiálů byla pro vzorky různé orientace zkoumána komplexní dielektrická permitivita v závislosti na frekvenci a teplotě včetně oblastí fázových přechodů, hydrostatický piezoelektrický koeficient a stárnutí materiálových vlastností po polarizaci. U L-alaninem dopovaného TGS jsme se zaměřili na piezoelektrické vlastnosti. Užitím laserové interferometrie byla stanovena kompletní sada osmi piezoelektrických koeficientů při pokojové teplotě a jejich teplotní závislosti až do teploty fázového přechodu. Byla změřena hodnota hydrostatického piezoelektrického koeficientu, která je v souladu s hodnotou vypočtenou z hodnot jednotlivých piezoelektrických koeficientů stanovených laserovou interferometrií.

DETERMINATION OF THE ELECTROMECHANICAL PROPERTIES OF SOME PIEZOELECTRIC MATERIALS

The thesis deals with measurement of the material properties of piezoelectric materials PZN-PT, PMN-PT and L-alanine doped TGS. Introductory part is devoted to the description of experimental methods, whose development and improvement the author participated in. Used equipments, experiments' design and software support are described. The method Scanning Force Microscopy, which was used for domain structure observation of PZN-PT and PMN-PT materials, is also described. Dependence of the complex dielectric permittivity on frequency and temperature, including the phase transitions region, the hydrostatic piezoelectric coefficient and ageing of the materials properties after poling process were studied for both materials. We specialized in piezoelectric properties for L-alanine doped TGS. We determined the complete set of eight piezoelectric coefficients at the room temperature and also the temperature dependencies up to the phase transition temperature by laser interferometry. We also measured the hydrostatic piezoelectric coefficient. The measured value corresponds with the value calculated from piezoelectric coefficients measured by laser interferometry.

DIE BESTIMMUNG DER ELEKTROMECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN FÜR AUSGEWÄHLTEN PIEZOELEKTRISCHEN MATERIALIEN

Die Dissertation beschäftigt sich mit der Beobachtung der Materialeigenschaften der piezoelektrischen Materialien PZN-PT, PMN-PT und TGS mit L-alanine. Die Einleitung wird der Beschreibung der Experimentiermethoden gewidmet. Die Autorin hat diese Methoden entwickelt. Die Komposition des Experiments, die Instrumente und Software für Experimente werden beschrieben. Die Methode Scanning Force Microscopy wird also beschreibt. Diese Methode wurde für die Beobachtung die Domänstruktur in PZN-PT und PMN-PT gebraucht. Wir haben die komplexe dielektrische Permittivität in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur einschließlich Phasenübergänge, den hydrostatischen piezoelektrischen Koeffizienten und den Alterungsprozess der Materialeigenschaften nach erfolgter Polarisierung für beide Materialien untersucht. Wir haben uns für L-alanine angereichert TGS auf die piezoelektrischen Eigenschaften gerichtet. Der komplette Satz von acht piezoelektrischen Koeffizienten bei Zimmertemperatur und die Temperaturabhängigkeit dieser Koeffizienten bis Übergangstemperatur wurden unter Anwendung der Laserinterferometrie bestimmt. Wir haben den Betrag des hydrostatischen piezoelektrischen Koeffizienten bestimmt. Gemessener Betrag stimmt mit dem aus dem Satz von piezoelektrischen Koeffizienten ausgerechneten Betrag überein.

OBSAH

<i>Seznam obrázků</i>	4
<i>Seznam tabulek</i>	9
<i>Seznam symbolů</i>	10
Úvod	12
Měřicí metody	14
Frekvenční měření dielektrických vlastností materiálů	14
<i>Impedanční analyzátor Hewlett Packard 4192A</i>	14
<i>Komůrka pro měření teplotních závislostí dielektrických vlastností vzorků</i>	15
<i>Ohříváč Heidolph 3001 K</i>	17
<i>Program pro měření permitivity</i>	17
<i>Rozbor přesnosti měření dielektrické permitivity</i>	18
Tlaková měření dielektrických a piezoelektrických vlastností materiálů	20
<i>Vysokotlaká komora</i>	20
<i>Elektrometr KEITHLEY Model 6517</i>	21
<i>Měření hydrostatického piezoelektrického koeficientu</i>	22
<i>Program pro měření závislosti elektrického náboje na hydrostatickém tlaku</i>	24
<i>Tlaková měření dielektrických vlastností materiálů</i>	25
Určení piezoelektrického koeficientu d_{33}-metrem	26
Interferometrická měření piezoelektrických koeficientů	27
<i>Interference světla</i>	27
<i>Jednopaprskový Michelsonův interferometr</i>	28
<i>Určení efektivních piezoelektrických koeficientů</i>	29
<i>Dvoukanálový jednopaprskový interferometr</i>	31
<i>Mach-Zenderův interferometr</i>	34
<i>Meze použití interferometru a jeho přesnost</i>	36
<i>Laserová interferometrie v širokém rozsahu teplot</i>	38
<i>Jednopaprskový interferometr</i>	39
<i>Dvoupaprskový interferometr</i>	41
<i>Použité přístroje</i>	42
<i>Kryostat OXFORD Cryodrive 1.5</i>	42

Fázově citlivý zesilovač Stanford Research SR-830	45
Funkční generátor HP 33120A	45
Digitální osciloskop HP 54600B	46
Piezo-driver P-263 Physik Instrumente	47
Izotermický a adiabatický piezokoefficient	48
Scanning Force Microscopy (SFM).....	52
<i>Módy SFM</i>	52
<i>Piezoelektrický mód SFM</i>	53
<i>Lokální vytváření feroelektrických domén</i>	54
<i>Lokální hysterezní smyčky</i>	54
Silně piezoelektrické krystaly PZN-PT a PMN-PT	55
Charakteristika materiálových vlastností krystalů PZN-PT a PMN-PT	55
Měření dielektrické permitivity PZN-PT a PMN-PT.....	59
Hydrostatický piezoelektrický koeficient d_h.....	67
Časový vývoj některých materiálových vlastností.....	70
SFM pozorování krystalů PZN-PT a PMN-PT	74
<i>Analýza detekovatelného signálu</i>	74
<i>Pozorování doménové struktury</i>	78
Vzorky orientace (001)	78
PZN-8%PT	78
<i>Nepolarizované vzorky</i>	78
<i>Polarizované vzorky</i>	80
PMN-29%PT	81
<i>Nepolarizované vzorky</i>	81
<i>Polarizované vzorky</i>	83
Vzorky orientace (110)	84
PZN-8%PT	84
<i>Nepolarizované vzorky</i>	84
<i>Polarizované vzorky</i>	86
PMN-29%PT	86
<i>Nepolarizované vzorky</i>	86
<i>Polarizované vzorky</i>	88
<i>Lokální hysterezní smyčky</i>	88

<i>Lokální vytváření feroelektrických domén</i>	90
PMN-29%PT	90
Vzorky orientace (110).....	90
PZN-8%PT.....	92
Vzorky orientace (001).....	92
Vzorky orientace (110).....	93
L-alaninem dopované TGS	97
Charakteristika materiálových vlastností krystalů TGS a LATGS	97
Popis vzorků LATGS	99
Piezoelektrické koeficienty určené laserovou interferometrií	100
<i>Měření při pokojové teplotě</i>	100
<i>Měření teplotních závislostí</i>	101
Hydrostatický piezoelektrický koeficient d_h	107
Shrnutí výsledků měření	110
Závěr	121
Seznam literatury	122
Příloha	126
Výpočet efektivních hodnot piezoelektrických koeficientů a hydrostatického piezoelektrického koeficientu pro různé řezy LATGS	127
Obrázek 17: Schéma vzájemných čar krystalů QAT QND	34
Obrázek 18: Vlivy z programu pro interferometrické měření vzájemných čar.....	34
Obrázek 19: Fázové otáčivé zesilovačové Smaclad Preampl 35-350	41
Obrázek 20: Funkční generátor HP 33120A.....	41
Obrázek 21: Digitální osciloskop HP 34020B.....	41
Obrázek 22: Schématické a elektronické obvody měření SPM.....	41
Obrázek 23: Uspořádání SV experimentu v piezoelektrickém měření.....	41
Obrázek 24: Fázové diagramy pro PZN-PT (vlevo) a PMN-PT (vpravo).....	41
Obrázek 25: Piezoelektrické vlastnosti krystalu PZN-PT.....	41
Obrázek 26: Mechanické deformace v závislosti na voltážové amplitudě.....	41
Obrázek 27: Reálné část permitivity v závislosti na frekvenci.....	41
Vzorek PMN-29%PT orientace (001).....	41

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Impedanční analyzátor HP 4192A s držákem vzorků HP 16047A.....	14
Obrázek 2: Komůrka pro měření dielektrické permitivity.....	16
Obrázek 3: Ohřívač Heidolph 3001 K.	17
Obrázek 4: Vysokotlaká komora.	20
Obrázek 5: Elektrometr Keithley 6517.....	21
Obrázek 6: Schéma experimentálního uspořádání pro měření hydrostatického tlakového piezokoefficientu d_h	23
Obrázek 7: Schéma jednoduchého jednopaprskového Michelsonova interferometru.....	29
Obrázek 8: Ukázky uspořádání vzorku a držáku pro měření deformace ve směru a) kolmém b) rovnoběžném se směrem aplikovaného elektrického pole.	31
Obrázek 9: Schéma dvoukanálového jednopaprskového Michelsonova interferometru.....	32
Obrázek 10: Polarizace světla u modifikovaného Michelsonova interferometru.....	33
Obrázek 11: Schéma dvoupaprskového Mach-Zenderova interferometru.	34
Obrázek 12: Odraz paprsku od zrcátek na vzorku u Mach-Zenderova interferometru.	35
Obrázek 13: Modifikovaný Michelsonův interferometr pro teplotní měření.	39
Obrázek 14: Dvoupaprskový interferometr pro teplotní měření.	41
Obrázek 15: Kryostat OXFORD.....	42
Obrázek 16: Vnitřní uspořádání kryostatu OXFORD.	43
Obrázek 17: Schéma základních částí kryostatu OXFORD.	43
Obrázek 18: Ukázky z programu pro interferometrická měření teplotních závislostí.....	44
Obrázek 19: Fázově citlivý zesilovač Stanford Research SR-830.	45
Obrázek 20: Funkční generátor HP 33120A.....	46
Obrázek 21: Digitální osciloskop HP 54600B.....	47
Obrázek 22 : Schématické znázornění různých módů SFM.....	52
Obrázek 23: Uspořádání SFM experimentu v piezoelektrickém módu.....	53
Obrázek 24: Fázové diagramy pro PZN-PT (vlevo) a PMN-PT (vpravo).	55
Obrázek 25: Piezoelektrické vlastnosti krystalu PZN-PT.	56
Obrázek 26: Mechanické deformace v závislosti na vnějším elektrickém poli pro různé materiály.	57
Obrázek 27: Reálná část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PMN-29%PT orientace (001).	60

Obrázek 28: Imaginární část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PMN-29%PT orientace (001).	60
Obrázek 29: Reálná část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PMN-29%PT orientace (110).	61
Obrázek 30: Imaginární část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PMN-29%PT orientace (110).	61
Obrázek 31: Frekvenční závislost teploty maxima reálné části dielektrické permitivity T_m pro různě orientované vzorky PMN-29%PT.....	62
Obrázek 32: Fitace frekvenční závislosti teploty maxima reálné části dielektrické permitivity T_m pro různě orientované vzorky PMN-29%PT podle Vogel-Fulcherova zákona.	63
Obrázek 33: Závislost převrácené hodnoty reálné části dielektrické permitivity na rozdílu teplot (vlevo) a kvadrátu rozdílu teplot (vpravo) pro různě orientované vzorky PMN-29%PT.	64
Obrázek 34: Reálná část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PZN-8%PT orientace (001).	64
Obrázek 35: Imaginární část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PZN-8%PT orientace (001).	65
Obrázek 36: Reálná část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PZN-8%PT orientace (110).	65
Obrázek 37: Imaginární část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PZN-8%PT orientace (110).	66
Obrázek 38: Závislost plošné hustoty náboje na hydrostatickém tlaku pro vzorek PZN-8%PT orientace (001) a (110).....	67
Obrázek 39: Závislost plošné hustoty náboje na hydrostatickém tlaku pro (vzorek PMN-29%PT orientace (001) a (110).....	68
Obrázek 40: Závislost impedance a fáze na frekvenci pro vzorek PMN-29%PT orientace (001) 10 minut po polarizaci.....	70
Obrázek 41: Časová závislost rezonančních frekvencí pro vzorek PZN-8%PT orientace (001).	71
Obrázek 42: Časová závislost rezonančních frekvencí pro vzorek PZN-8%PT orientace (110).	71
Obrázek 43: Časová závislost rezonančních frekvencí pro vzorek PMN-29%PT orientace (001).....	72

Obrázek 44: Časová závislost rezonančních frekvencí pro vzorek PMN-29%PT orientace (110).....	72
Obrázek 45: Časová závislost efektivního piezoelektrického koeficientu měřeného d_{33} -metrem pro vzorek PZN-8%PT orientace (110).....	73
Obrázek 46: Časová závislost efektivního piezoelektrického koeficientu měřeného d_{33} -metrem pro vzorky PMN-29%PT orientace (001) a (110).	73
Obrázek 47: Směr skanování povrchu vzorku a odpovídající detekovatelné piezoelektrické koeficienty.	74
Obrázek 48: Možné orientace vektorů spontánní polarizace u fázového přechodu $m\bar{3}m \rightarrow 3m$	75
Obrázek 49: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	78
Obrázek 50: Předpokládané rozložení domén pro nepolarizovaný, vzorek PZN-8%PT orientace (001).	79
Obrázek 51: Detail SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo nahoře), normálový (vpravo nahoře) a plošný piezoelektrický signál (vlevo dole).	80
Obrázek 52: SFM pozorování [001] polarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	81
Obrázek 53: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	81
Obrázek 54: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo nahoře), normálový (vpravo nahoře) a plošný piezoelektrický signál (vlevo dole).	82
Obrázek 55: Detail SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	83
Obrázek 56: SFM pozorování [001] polarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	83
Obrázek 57: Detail SFM pozorování [001] polarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).....	84
Obrázek 58: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) – topografie povrchu (vlevo nahoře), normálový (vpravo nahoře) a plošný piezoelektrický signál (vlevo dole).	85

Obrázek 59: Detail SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	85
Obrázek 60: SFM pozorování [110] polarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	86
Obrázek 61: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (110) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	87
Obrázek 62: Detail SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (110) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	87
Obrázek 63: Lokální hysterezní smyčky nepolarizovaných vzorků PZN-8%PT a PMN-29%PT ($U_0=60$ V).	88
Obrázek 64: Lokální hysterezní smyčky polarizovaných vzorků PZN-8%PT a PMN-29%PT ($U_0=60$ V).	89
Obrázek 65: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (110) lokálně polarizovaného elektrickým napětím ± 60 V na skanovacím hrotu – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	91
Obrázek 66: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (110) lokálně polarizovaného elektrickým napětím ± 30 V na skanovacím hrotu – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	91
Obrázek 67: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) lokálně polarizovaného elektrickým napětím ± 30 V na skanovacím hrotu – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	92
Obrázek 68: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) po měření lokálních hysterezních smyček (na konci $+60$ V na skanovacím hrotu) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	93
Obrázek 69: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) po měření lokálních hysterezních smyček (na konci $+60$ V na skanovacím hrotu) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	94
Obrázek 70: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) po měření lokálních hysterezních smyček a pětisekundovém pulsu stejnosměrného napětí – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).	95
Obrázek 71: Analýza možné doménové struktury nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) vzniklé po měření lokálních hysterezních smyček a aplikaci pětisekundového pulsu stejnosměrného napětí.	95

Obrázek 72: SFM pozorování [110] polarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) lokálně polarizovaného elektrickým napětím ± 30 V na skanovacím hrotu – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).....	96
Obrázek 73: Krystal TGS s vyznačením systémů os.....	97
Obrázek 74: Teplotní závislosti piezoelektrických koeficientů čistého TGS.....	98
Obrázek 75: Teplotní závislosti piezoelektrických koeficientů LATGS (rostoucích s teplotou).	101
Obrázek 76: Teplotní závislosti piezoelektrických koeficientů LATGS (klesajících s teplotou).	101
Obrázek 77: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{14} . Červená křivka odpovídá fitaci.	103
Obrázek 78: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{16} . Červená křivka odpovídá fitaci.	103
Obrázek 79: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{21} . Červená křivka odpovídá fitaci.	104
Obrázek 80: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{22} . Červená křivka odpovídá fitaci.	104
Obrázek 81: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{23} . Červená křivka odpovídá fitaci.	105
Obrázek 82: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{25} . Červená křivka odpovídá fitaci.	105
Obrázek 83: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{34} . Červená křivka odpovídá fitaci.	106
Obrázek 84: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{36} . Červená křivka odpovídá fitaci.	106
Obrázek 85: Závislost plošné hustoty náboje na hydrostatickém tlaku pro vzorky LATGS (#13 vlevo, #21 vpravo) ve třech cyklech.....	108
Obrázek 86: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo nahoře), normálový (vpravo nahoře) a plošný piezoelektrický signál (vlevo dole).	114
Obrázek 87: Porovnání pozorované doménové struktury vzorků orientace (001), PZN-8%PT (nahore) a PMN-29%PT (dole).....	116

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Vztahy mezi veličinami měřenými analyzátozem HP 4192A.	15
Tabulka 2: Propustnost některých částí dvoupaprskového interferometru.	36
Tabulka 3: Standardní tvary výstupního signálu z generátoru HP 33120A.	46
Tabulka 4: Materiálové konstanty potřebné pro výpočet rozdílu mezi izotermickým a adiabatickým piezokoefficientem pro různé materiály.	50
Tabulka 5: Rozdíl mezi izotermickým a adiabatickým piezokoefficientem u vybraných materiálů.	51
Tabulka 6: Elastické moduly [001] polarizovaného PZN-4,5%PT.	57
Tabulka 7: Elastické konstanty [001] polarizovaného PZN-4,5%PT.	57
Tabulka 8: Piezoelektrické koeficienty [001] polarizovaného PZN-4,5%PT.	58
Tabulka 9: Dielektrické vlastnosti [001] polarizovaného PZN-4,5%PT.	58
Tabulka 10: Koeficienty elektromechanické vazby [001] polarizovaného PZN-4,5%PT.	58
Tabulka 11: Hodnoty hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h	68
Tabulka 12: Orientace možných doménových stěn pro fázový přechod $m\bar{3}m \rightarrow 3m$	76
Tabulka 13: Hodnoty efektivních piezoelektrických koeficientů $d_{\perp}$, $d_{\parallel 1}$ a $d_{\parallel 2}$ pro možné doménové stavy v symetrii $3m$ pro vzorky orientace (001).	77
Tabulka 14: Hodnoty efektivních piezoelektrických koeficientů $d_{\perp}$, $d_{\parallel 1}$ a $d_{\parallel 2}$ pro možné doménové stavy v symetrii $3m$ pro vzorky orientace (110).	77
Tabulka 15: Vzorky LATGS pro měření piezoelektrických koeficientů $d_{i\lambda}$	99
Tabulka 16: Hodnoty piezoelektrických koeficientů LATGS při pokojové teplotě.	100
Tabulka 17: Konstanta C z fitace teplotních závislostí rostoucích piezoelektrických koeficientů LATGS.	102
Tabulka 18: Konstanty K a C z fitace teplotních závislostí klesajících piezoelektrických koeficientů LATGS.	102
Tabulka 19: Efektivní hodnoty hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h^{eff}	107
Tabulka 20: Hodnoty hydrostatického piezoelektrického koeficientu $d_h^{(2)}$	109

SEZNAM SYMBOLŮ

Z	impedance
θ	fáze
R	elektrický odpor
X	reaktance
C	kapacita
L	indukčnost
Q	činitel jakosti elektrický náboj
D	disipační faktor
Y	admitance
G	elektrická vodivost Gibbsův termodynamický potenciál
B	susceptance
f	frekvence
ω	úhlová frekvence
ϵ'	reálná část dielektrické permitivity
ϵ''	imaginární část dielektrické permitivity
ϵ_0	permitivita vakua
p	tlak
$\pi^{(i)}$	pyroelektrický koeficient
$d_h^{(i)}, d_h$	hydrostatický piezoelektrický koeficient
A	plocha elektrod
P_i	složka vektoru polarizace
$d_{ijk}, d_{i\lambda}$	piezoelektrický koeficient
λ	vlnová délka světla
$I, I_1, I_2, I_{\max}, I_{\min}$	intenzita světla
$\Delta d_{12}, \Delta d$	optický dráhový rozdíl
t	čas tloušťka vzorku
$U, U_0, U_{\text{out}}, U_{p-p}, U_{\pi/2}$	elektrické napětí
$d_{\min}$	minimální detekovatelné posunutí

d_0	amplituda harmonického posunutí
x	efektivní délka vzorku
S_λ	složka tenzoru mechanické deformace
E_i	složka vektoru intenzity elektrického pole
φ	fáze
V	viditelnost interference
θ	termodynamická teplota (v kapitole „Izotermický a adiabatický piezokoefficient“)
T_μ	složka tenzoru mechanického napětí
σ	entropie
D_i	složka vektoru elektrické indukce
ρ	hustota
$c^{E, T}$	měrná tepelná kapacita
p_i^T	pyroelektrický koeficient při konstantním mechanickém napětí
α_λ^E	koeficient teplotní roztažnosti při konstantní intenzitě elektrického pole
ϵ_{ij}	složka tenzoru dielektrické permitivity
$s_{\lambda\mu}$	elastická konstanta
$d_\perp$	efektivní piezoelektrický koeficient normálový
$d_{\parallel 1}, d_{\parallel 2}$	efektivní piezoelektrický koeficient plošný
$c_{\lambda\mu}$	elastický modul
$e_{i\lambda}, g_{i\lambda}, h_{i\lambda}$	piezoelektrické koeficienty
β_{ij}	složka tenzoru dielektrické impermitivity
k_{ij}, k_t	koeficienty elektromechanické vazby
T	termodynamická teplota (mimo kapitolu „Izotermický a adiabatický piezokoefficient“)
T_m	teplota odpovídající maximu reálné části dielektrické permitivity
E_a, f_0, T_{VF}	parametry Vogel-Fulcherova zákona
C, T_C, K	parametry Curie-Weissova zákona
k_B	Boltzmannova konstanta
δ	koeficient šířky statistického rozdělení Curieovy teploty
Q/A	hustota plošného elektrického náboje
$P^I, \dots, P^{VIII}$	vektor polarizace ve směru I, ..., VIII
$a, b, c \quad a', b', c'$	systémy krystalografických os
X, Y, Z	systém ortogonálních os

Úvod

V důsledku rychlého rozvoje elektroniky, mikroelektroniky a výpočetní techniky v posledních desetiletích se tyto technologie rozšířily do mnoha oblastí lidské činnosti. Nejširší uplatnění našly v lékařství, automobilovém průmyslu, zabezpečovacích systémech, sdělovací technice, řídicích a regulačních zařízeních, atd. V celé řadě aplikací je nezbytné detekovat různé neelektrické veličiny, např. sílu, zrychlení, teplotu, tlak, vyhodnocovat úroveň signálů a na jejich základě provést adekvátní zákroky v řízeném systému. Jako součásti senzorů umožňujících převod celé řady neelektrických veličin na veličiny elektrické, se užívají piezoelektrické, pyroelektrické a feroelektrické látky. Další oblastí, v níž našly tyto látky své uplatnění, je konstrukce elektromechanických akčních členů, elektroakustických měničů, aktuátorů a piezoelektrických motorků.

S rozvojem aplikací je spojeno hledání nových perspektivních materiálů. Vývoj sleduje kromě potřebných materiálových vlastností také náročnost přípravy, cenu výsledného výrobku, jeho životnost a v neposlední řadě také ekologii výroby a následnou likvidaci vyřazené součástky. Mimo užití klasických piezoelektrických látek, jako je piezokeramika či křemen, jsou stále objevovány materiály nové. V současnosti je například věnována značná pozornost vývoji bezolovnaté piezokeramiky. Pokrok v technologických procesech při pěstování a následném opracovávání materiálů umožnil využít i již déle známé materiály, u kterých širšímu využití dosud bránila obtížnost výroby dostatečně velkých a kvalitních vzorků. Takto se dostaly do popředí zájmu monokrystaly $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (tj. PZN-PT) a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (tj. PMN-PT). Ačkoliv jasné teoretické vysvětlení velmi silných piezoelektrických vlastností těchto látek zatím není známo, našly už své průmyslové uplatnění v ultrazvukových sondách v lékařství.

Během svého doktorského studia jsem se věnovala vývoji měřicích systémů materiálových vlastností různých látek, v disertační práci jsou obsaženy výsledky měření na vzorcích $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (tj. TGS) dopovaného L-alaninem ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$) a silně piezoelektrických monokrystalů PZN-PT a PMN-PT. Cílem práce bylo stanovit materiálové vlastnosti těchto látek s užitím přístrojů dostupných na katedře fyziky TUL. S tím souvisela i nutnost vývoje několika experimentálních pracovišť – Piezoelektrická laboratoř, Laboratoř laserové interferometrie. Spolupodílela jsem se na přípravě několika experimentů, včetně softwarové podpory – sestavení řídicích programů a programů pro sběr dat v prostředí HP VEE. Navíc se naskytla unikátní možnost krátkodobého pobytu na švýcarském pracovišti

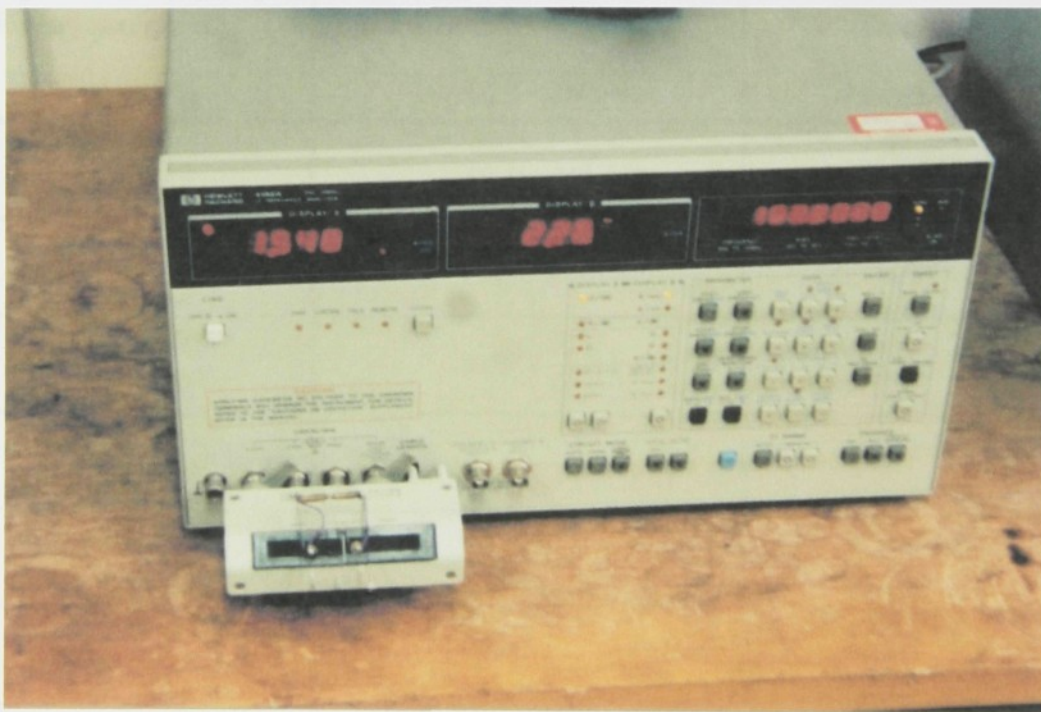
13

Měřicí metody

Frekvenční měření dielektrických vlastností materiálů

Impedanční analyzátor Hewlett Packard 4192A

Pro měření frekvenčních charakteristik materiálu v závislosti na přiloženém statickém elektrickém poli je používán impedanční analyzátor Hewlett Packard 4192A^[1] – viz Obrázek 1. Přístrojem lze měřit *impedanci* Z , *fázi* θ , *elektrický odpor* R , *reaktanci* X , *kapacitu* C , *indukčnost* L , *činitel jakosti* Q a *disipační faktor* D . Přístroj navíc umožňuje určit i veličiny reciproké - tedy *admitanci* Y , *elektrickou vodivost* G , *susceptanci* B . To je výhodné v případech, kdy je měření reciprokých veličin přesnější, např. pro velké odpory. Měření přímé nebo reciproké veličiny lze nastavit manuálně, ale přístroj navíc dokáže v automatickém režimu vybrat na daném vzorku přesněji změřitelnou veličinu.



Obrázek 1: Impedanční analyzátor HP 4192A s držákem vzorků HP 16047A.

Budicí napětí oscilátoru lze volit v rozsahu 5 mV až 1,1 V (s krokem 1 mV). Současně je možné přivádět statické elektrické pole (bias) v rozmezí -35 V až +35 V (s krokem 10 mV). Přístroj měří elektrický odpor a reaktanci (resp. elektrickou vodivost a susceptanci), ze stanovených hodnot a známé frekvence použitého signálu vnitřní výpočetní jednotka přístroje spočítá uživatelem zvolené veličiny a tyto vypočtené hodnoty vidí uživatel na dvou displejích

přístroje. Vztahy mezi jednotlivými veličinami uvádí Tabulka 1. Jak uvádí výrobce v příručce k přístroji, měření elektrického odporu a reaktance (resp. elektrické vodivosti a susceptance) dává nejpřesnější výsledky, protože výsledky nejsou zkresleny zaokrouhlováním během výpočtu. Měření je též rychlejší. Pro zpřesnění měření je navíc k dispozici režim průměrování, ve kterém přístroj měří pro zadanou frekvenci deset hodnot a z těch počítá aritmetický průměr.

Měřený vzorek se umísťuje do držáku HP 16047A, který je dodáván spolu s přístrojem. Držák HP 16047A slouží k uchycení vzorků opatřených vývody pro měření při pokojových teplotách. Vzorek lze uchytit i jiným vhodným způsobem a s přístrojem propojit čtyřmi koaxiálními vodiči o impedanci $50\ \Omega$ zakončenými BNC konektory.

Přístroj je vybaven počítačovým rozhraním HPIB (Hewlett-Packard Interface Bus), které je shodné s normou GPIB (General-Purpose Interface Bus) a umožňuje komunikaci přístroje s řídicím počítačem. Počítačem je pak možné ovládat všechny funkce a nastavení přístroje.

Měřený parametr	Měření v módu R,X 	Měření v módu G,B 
$ Z $	$\sqrt{R^2 + X^2}$	neměří se
$ Y $	neměří se	$\sqrt{G^2 + B^2}$
θ	$\tan^{-1}\left(\frac{X}{R}\right)$	$\tan^{-1}\left(\frac{B}{G}\right)$
L	$\frac{X}{\omega}$	$\frac{-1}{\omega B}$
C	$\frac{-1}{\omega X}$	$\frac{B}{\omega}$
Q	$\frac{ X }{R}$	$\frac{ B }{G}$
D	$\frac{R}{ X }$	$\frac{G}{ B }$

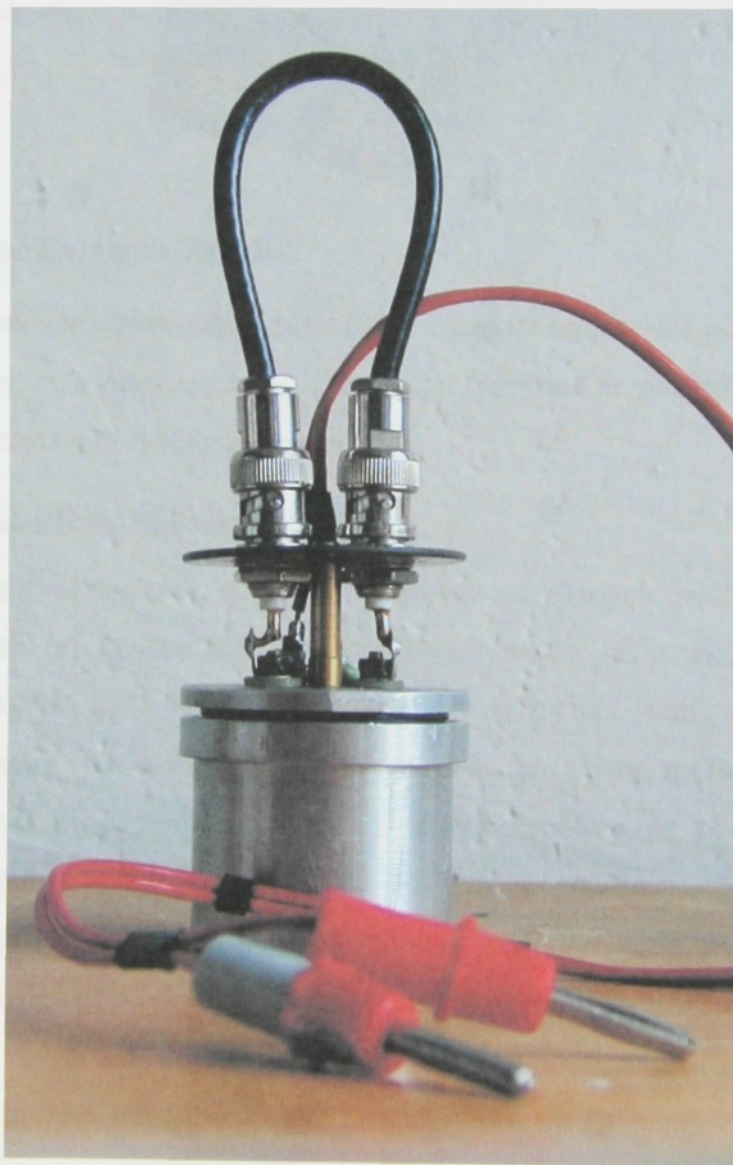
Tabulka 1: Vztahy mezi veličinami měřenými analyzátozem HP 4192A.

Komůrka pro měření teplotních závislostí dielektrických vlastností vzorků

Pro měření dielektrických vlastností vzorků byla zkonstruována a svépomocí vyrobena hliníková komůrka opatřená BNC konektory pro připojení impedančního analyzátoru.

Komůrka je vyplněna silikonovým olejem, který je používán jako pracovní médium také v tlakové komoře; měření frekvenčních a tlakových závislostí permitivity budou tedy prováděna za obdobných podmínek. Silikonový olej má vysoký měrný elektrický odpor a zabraňuje možnému jiskření. Umístěním vzorku v kapalině je navíc zajištěno dobré chlazení, případně umožněno ohřívání vzorku. Kvůli tepelné roztažnosti oleje je do víka komůrky vyvrtán malý otvor sloužící k vyrovnávání tlaku.

Teplotu uvnitř komůrky umožňuje sledovat termočlánek typu K. Signál z termočlátku je zpracováván přístrojem Keithley Model 6517 Electrometer, který dokáže kromě jiných funkcí také odečítat teplotu z tohoto typu termočlátku s rozlišením $0,1^{\circ}\text{C}$. Přístroj Keithley Model 6517 Electrometer umožňuje komunikaci s počítačem pomocí standardního počítačového rozhraní GPIB. Protože tento přístroj byl použit při tlakových měřeních, bude jeho podrobnější popis uveden v části věnované těmto měřením.



Obrázek 2: Komůrka pro měření dielektrické permitivity.

Ohřívač Heidolph 3001 K

Teplotní měření dielektrických vlastností vzorků byla prováděna ve výše popsané komůrce. Větší část komůrky byla ponořena v nádobě z varného skla vyplněné silikonovým olejem (objem asi 2 litry). Skleněná nádoba stála na elektrickém ohřívači umožňujícím míchání oleje magnetickou míchačkou. Byl použit ohřívač značky Heidolph MR 3001 K ve spojení s řídicí jednotkou Heidolph EKT 3001 (Obrázek 2).



Obrázek 3: Ohřívač Heidolph 3001 K.

Výrobce zaručuje teplotní stabilitu $\pm 1^\circ\text{C}$ v rozmezí teplot $+50$ až $+300^\circ\text{C}$. Při měření za pokojové teploty byla regulace teploty vypnuta. Nevýhodou použitého typu ohřívače je chybějící možnost nastavení rychlosti ohřevu.

Program pro měření permitivity

Protože vznikl požadavek měření permitivity za různých podmínek, např. měření frekvenční závislosti při konstantním stejnosměrném napětí nebo měření při měnícím se stejnosměrném napětí a konstantní frekvenci, vytvořila jsem společně s kolegou Mgr. Panošem několik počítačových programů pro tyto typy měření. Filosofie všech programů byla stejná. Při návrhu programů byl vždy brán zřetel na to, aby byl program co nejsnáze ovladatelný a aby uživatel měl již během měření k dispozici co nejvíce zpracovaných výsledků. Programy byly vytvořeny v programovacím prostředí HP VEE 5.0 firmy Hewlett Packard. Toto programovací prostředí je navrženo přímo výrobcem pro ovládání měřicích přístrojů a výsledný program je snadno realizovatelný s vysokou efektivitou výsledku.

Každý program po spuštění nejdříve otestuje, zda jsou připraveny všechny potřebné přístroje (zda uživatel nezapomněl některý připojit či zapnout) a v případě chyby upozorní

uživatele. Proběhne-li test úspěšně, následuje zadávání vstupních údajů. Uživatel nastaví požadované podmínky měření a rozměry vzorku. Je též možné zadat slovní popis. Případný komentář bude uložen spolu s výsledky měření. Tento popis slouží pro pozdější lepší identifikaci dat, např. podle toho, za jakých podmínek byla pořízena. Po zadání vstupních údajů je změřena teplota uvnitř komůrky se vzorkem a následují vlastní měření permitivity.

Počítač nastaví na analyzátoru HP 4192 měření *elektrické vodivosti* G a *susceptance* B . Dále nastaví požadovanou hodnotu stejnosměrného elektrického pole - biasu, velikost budicího napětí oscilátoru a frekvenci, na které má být provedeno měření. Poté odečte z analyzátoru hodnoty *elektrické vodivosti* G a *susceptance* B . Ze změřených hodnot *elektrické vodivosti* G a *susceptance* B a známých hodnot *frekvence* f , *tloušťky vzorku* t a *velikosti plochy elektrody* A dopočte program *kapacitu vzorku* C , *tangens ztrátového úhlu* $\tan \delta$, *reálnou část permitivity* ϵ' a *imaginární část permitivity* ϵ'' .

K výpočtu výše zmíněných veličin jsou užity následující vztahy:

$$C = \frac{B}{2\pi f} \quad (1)$$

$$\tan \delta = \frac{B}{G} \quad (2)$$

$$\epsilon' = \frac{C \cdot t}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (3)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \frac{G}{B} \quad (4)$$

Po provedení výpočtu program změní původní frekvenci (či stejnosměrné napětí) o uživatelem stanovený krok a proces měření se opakuje. Hodnoty všech změřených i vypočítaných veličin jsou neustále zobrazovány na monitoru řídicího počítače PC. Uživatel má neustále přehled o tom, co se v systému děje. Ihned vidí, zda například není vzorek zkratován nebo zda některý z propojovacích vodičů nemá špatný kontakt a může na situaci okamžitě reagovat. Navíc program zobrazuje naměřené hodnoty do grafu jako závislost reálné části permitivity ϵ' a imaginární části permitivity ϵ'' na frekvenci či stejnosměrném elektrickém napětí (biasu).

Rozbor přesnosti měření dielektrické permitivity

Měření permitivity je měřením nepřímým, kdy měříme elektrickou vodivost G a susceptanci B při zadané frekvenci f . Z naměřených hodnot je spočítána kapacita vzorku a z té je podle vztahu (3) pro známou plochu elektrod a jejich vzájemnou vzdálenost určena reálná část dielektrické permitivity. Takto získaná reálná složka dielektrické permitivity je funkcí

kapacity C , tloušťky vzorku t , plochy elektrod A a permitivity vakua ϵ_0 . Chyby v určení těchto veličin ovlivňují chybu určení reálné složky permitivity. Pro výpočet chyby nepřímého měření za předpokladu $\epsilon' = \epsilon'(C, t, A, \epsilon_0)$ platí vztah:

$$\delta\epsilon' = \sqrt{\left(\frac{\partial\epsilon'}{\partial C}\right)^2 \cdot \delta C^2 + \left(\frac{\partial\epsilon'}{\partial t}\right)^2 \cdot \delta t^2 + \left(\frac{\partial\epsilon'}{\partial A}\right)^2 \cdot \delta A^2 + \left(\frac{\partial\epsilon'}{\partial \epsilon_0}\right)^2 \cdot \delta \epsilon_0^2}. \quad (5)$$

Po spočítání jednotlivých parciálních derivací reálné části permitivity ϵ' podle příslušných veličin a jejich dosazení do rovnice (5) získáme výraz:

$$\delta\epsilon' = \epsilon' \cdot \eta_{\epsilon'}, \quad (6)$$

kde

$$\eta_{\epsilon'} = \sqrt{\left(\frac{\delta B}{B}\right)^2 + \left(\frac{\delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2}. \quad (7)$$

Pro určení chyby měření imaginární části permitivity vycházíme ze vztahu (4). Imaginární část permitivity je funkcí reálné složky permitivity ϵ' , vodivosti G a susceptance B : $\epsilon'' = \epsilon''(\epsilon', G, B)$. Za tohoto předpokladu lze chybu měření vypočítat podle vzorce:

$$\delta\epsilon'' = \sqrt{\left(\frac{\partial\epsilon''}{\partial\epsilon'}\right)^2 \cdot \delta\epsilon'^2 + \left(\frac{\partial\epsilon''}{\partial G}\right)^2 \cdot \delta G^2 + \left(\frac{\partial\epsilon''}{\partial B}\right)^2 \cdot \delta B^2}. \quad (8)$$

Po spočítání a dosazení parciálních derivací do výrazu (8) dostaneme vzorec:

$$\delta\epsilon'' = \epsilon'' \cdot \eta_{\epsilon''}, \quad (9)$$

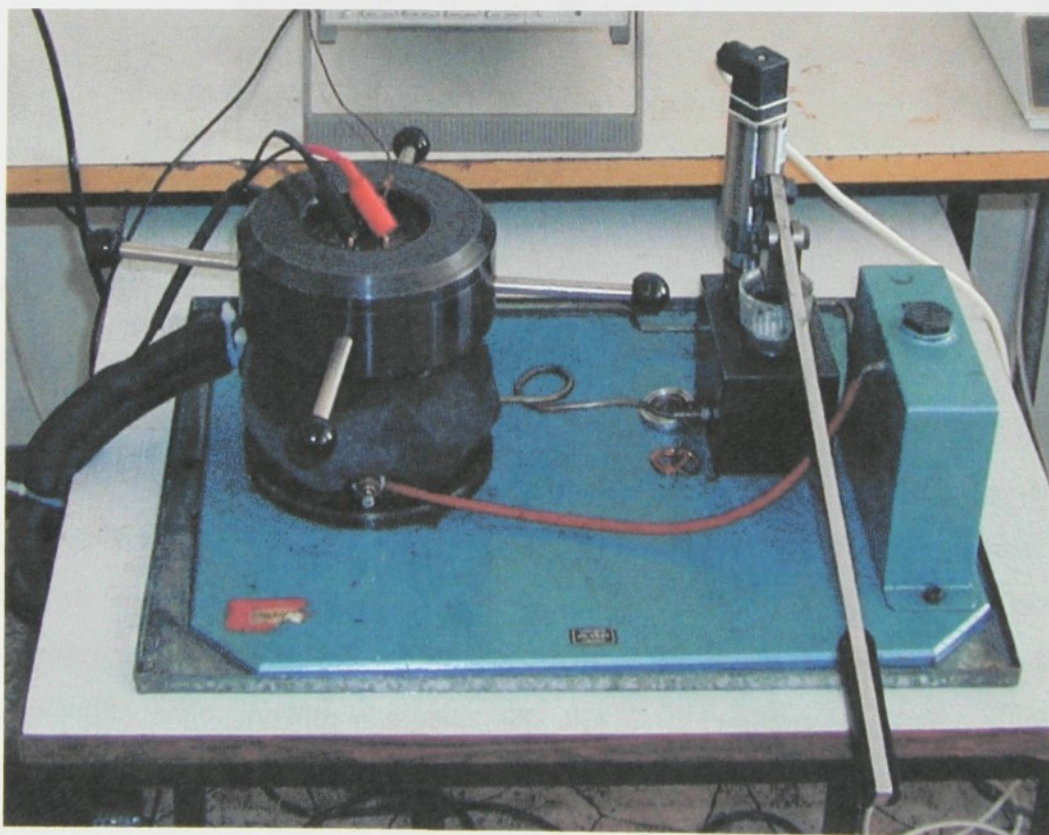
kde

$$\eta_{\epsilon''} = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{\delta B}{B}\right)^2 + \left(\frac{\delta G}{G}\right)^2 + \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\delta t}{t}\right)^2}. \quad (10)$$

Tlaková měření dielektrických a piezoelektrických vlastností materiálů

Vysokotlaká komora

Jednou z dalších zkoumaných charakteristik materiálů je vliv hydrostatického tlaku. Pro sledování chování studovaného materiálu v závislosti na působícím hydrostatickém tlaku byla použita speciální vysokotlaká komora, která byla vyrobena vývojovými dílnami Vysoké školy strojní a textilní v Liberci (dnes Technická univerzita v Liberci) v 60. letech. Vlastní komora umožňuje vystavovat vzorky hydrostatickým tlakům v rozmezí od atmosférického tlaku do 60 MPa (tj. 600 atmosfér). Pracovní prostor má oválný průřez o délce 70 mm a šířce 35 mm, jeho hloubka činí 100 mm. Takto velkoryse pojatý pracovní prostor umožňuje umístění i velkých vzorků, případně montáž dalšího vybavení komory např. topné spirály pro ohřev. Jako pracovní medium je opět použit silikonový olej. Ke zvyšování hydrostatického tlaku uvnitř tlakové komory slouží ruční pumpička vyrobená ze vstřikovacího čerpadla diesellového motoru.



Obrázek 4: Vysokotlaká komora.

Hodnota hydrostatického tlaku je odečítána elektronickým čidlem s rozlišením 0,1 MPa. Čidlo poskytuje výstupní signál jako elektrický proud v rozmezí 0-20 mA, ke čtení výstupu z tlakového čidla je použit modul pro čtení elektrických signálů Micro unit MU-611

vyráběného společností Tedia Plzeň.^[2] Protože modul byl výrobcem vyvinut pro průmyslové aplikace, je velmi odolný vůči rušení. Všechny vstupy signálů jsou galvanicky odděleny a odolávají elektrickému napětí do 1000 V. Celý proces měření provádí modul automaticky a uživateli stačí pouze číst již hotová data. Komunikace podléhá normě RS 485, komunikační protokol se jmenuje AIBus-2.^[3] Na straně počítače PC byla pro komunikaci s modulem použita rozšiřující karta PCI-052 stejného výrobce.^[4] Bohužel, po nahrazení ručkového analogového tlakoměru (s rozlišením 10 atm) elektronickým čidlem je možné odečítat hodnotu hydrostatického tlaku pouze přes počítač pomocí speciálního programu.

Protože během zvyšování tlaku v komoře roste teplota pracovní náplně komory a tím i teplota zkoumaného vzorku, byla tlaková komora doplněna termočlánkem typu K sloužícím k měření teploty pracovního média - oleje.

Elektrometr KEITHLEY Model 6517



Obrázek 5: Elektrometr Keithley 6517.

Pro měření elektrického náboje na zkoumaném vzorku slouží elektrometr Keithley Model 6517.^[5] Tento přístroj měří jednu zvolenou veličinu z těchto čtyř: *stejnoseměrný elektrický proud* v rozmezí 20 pA až 20 mA, *stejnoseměrné elektrické napětí* v rozsahu 2 V až 200 V, *elektrický odpor* v rozmezí 2 MΩ až 200 TΩ a *elektrický náboj* v rozsahu od 2 nC do 2 μC. Kromě měření čtyř základních veličin může být přístroj použit jako zdroj stejnosměrného elektrického napětí od 0 do 100 V s krokem 5 mV, nebo 0 až 1000 V s krokem 50 mV. Dále přístroj umožňuje dvě doplňkové funkce: měření *teploty* pomocí termočlánku typu K v rozmezí -190°C až 1350°C s rozlišením 0,1°C, po doplnění externího čidla (příplatková výbava) přístroj zvládá měření *relativní vlhkosti*. Doplňkové funkce jsou použitelné současně s měřením některé ze čtyř hlavních funkcí. Pro zobrazení hlavních funkcí je k dispozici 5½ místný displej. Pro měření elektrického náboje je důležité, že přesnost přístroje je lepší než 0,5 %. Vysokou užžitnou hodnotu přístroje ještě zvětšuje možnost komunikace přístroje s počítačem a možnost plného řízení přístroje softwarově. Pro spojení

s počítačem je k dispozici standardní sériové rozhraní RS 232 a paralelní rozhraní GPIB. Pro náš účel jsme použili k řízení přístroje rozhraní GPIB.

Měření hydrostatického piezoelektrického koeficientu

Pyroelektrické krystaly se pod vlivem hydrostatického tlaku polarizují. Hydrostatický tlak má ve všech směrech stejnou velikost a působí vždy kolmo na povrch vzorku. Při hydrostatickém působení tedy na vzorek nepůsobí žádná smyková napětí. Tenzor popisující mechanické napětí má tvar:

$$\begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix}, \quad (11)$$

kde p je velikost hydrostatického tlaku.* Pro složky vektoru elektrické indukce pak za předpokladů konstantní teploty a nulové intenzity vnějšího elektrického pole platí vztahy:

$$D_1 = -(d_{11} + d_{12} + d_{13}) \cdot p, \quad (12)$$

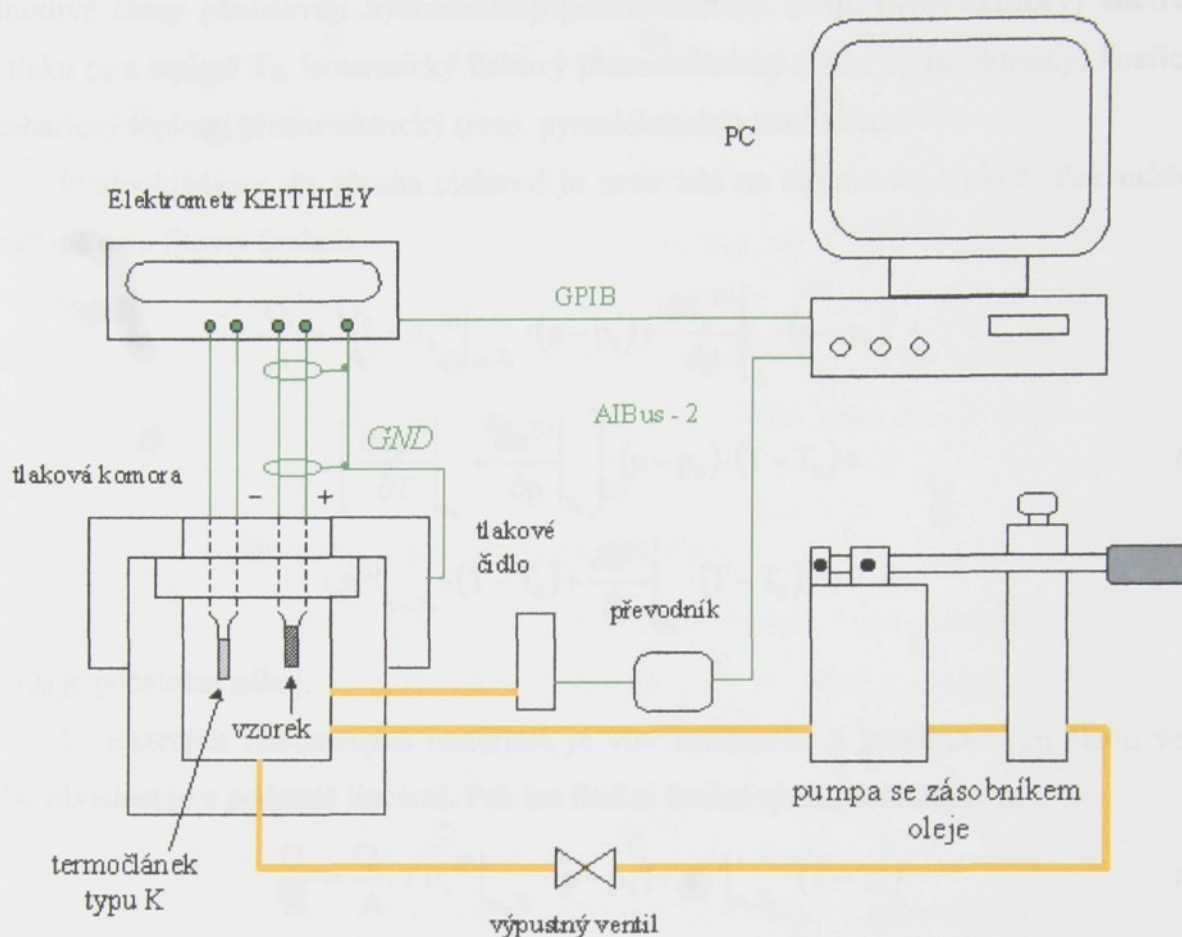
$$D_2 = -(d_{21} + d_{22} + d_{23}) \cdot p, \quad (13)$$

$$D_3 = -(d_{31} + d_{32} + d_{33}) \cdot p. \quad (14)$$

Výrazy v závorkách definují tři hydrostatické piezoelektrické koeficienty $d_h^{(1)}$, $d_h^{(2)}$ a $d_h^{(3)}$. Obecně mohou být všechny tři koeficienty nenulové, u řady materiálů má nenulovou hodnotu pouze jeden z nich (pro keramiku $d_h^{(3)}$, pro LATGS $d_h^{(2)}$, ...).

Hydrostatický piezoelektrický koeficient je měřen nepřímo statickou metodou. Schéma experimentálního uspořádání tlakové komory a ostatních přístrojů ukazuje následující obrázek. Jednotlivé části byly popsány výše.

* Znaménko „-“, odpovídá stlačování vzorku pod tlakem.



Obrázek 6: Schéma experimentálního uspořádání pro měření hydrostatického tlakového piezokoefficientu d_h .

Vliv tlaku p a teploty T na elektrický náboj vzniklý na piezoelektrickém vzorku se dá popsat rovnicí:

$$dQ^{(i)} = A \cdot d_h^{(i)}(p, T) \cdot dp + A \cdot \pi^{(i)}(p, T) \cdot dT, \quad (15)$$

kde $i = 1, 2, 3$, $d_h^{(i)} = \frac{\partial P_i}{\partial p}$ je hydrostatický piezoelektrický koeficient, $\pi^{(i)} = \frac{\partial P_i}{\partial T}$ je pyroelektrický koeficient a A je plocha elektrod. Jednotlivé složky polarizace P_i jsou rovny Q_i / A , kde Q_i je na příslušných elektrodách naměřený elektrický náboj.

Hydrostatický piezoelektrický koeficient $d_h^{(i)}$ a pyroelektrický koeficient $\pi^{(i)}$ jsou tlakově a teplotně závislé. Pro hodnoty hydrostatického tlaku p a teploty T menší než kritické hodnoty můžeme tuto závislost vyjádřit lineárními vztahy:

$$d_h^{(i)}(p, T) = d_h^{(i)}|_{p_0, T_0} + \left. \frac{\partial d_h^{(i)}}{\partial p} \right|_{T_0} \cdot (p - p_0) + \left. \frac{\partial d_h^{(i)}}{\partial T} \right|_{p_0} \cdot (T - T_0) \quad (16)$$

$$\pi^{(i)}(p, T) = \pi^{(i)}|_{p_0, T_0} + \left. \frac{\partial \pi^{(i)}}{\partial p} \right|_{T_0} \cdot (p - p_0) + \left. \frac{\partial \pi^{(i)}}{\partial T} \right|_{p_0} \cdot (T - T_0) \quad (17)$$

Jednotlivé členy představují hydrostatický piezoelektrický (resp. pyroelektrický) koeficient při tlaku p_0 a teplotě T_0 , isothermický tlakový piezoelektrický (resp. pyroelektrický) koeficient a isobarický teplotní piezoelektrický (resp. pyroelektrický) koeficient.

Předpokládáme, že plocha elektrod je nezávislá na tlaku a na teplotě. Pak můžeme naměřená data fitovat funkcí:

$$\begin{aligned} \frac{Q_i}{A} = & \frac{Q_0}{A} + d_h^{(i)} \Big|_{p_0, T_0} \cdot (p - p_0) + \frac{\partial d_h^{(i)}}{\partial p} \Big|_{T_0} \cdot (p - p_0)^2 + \\ & + \left(\frac{\partial d_h^{(i)}}{\partial T} \Big|_{p_0} + \frac{\partial \pi^{(i)}}{\partial p} \Big|_{T_0} \right) \cdot (p - p_0) \cdot (T - T_0) + \\ & + \pi^{(i)} \Big|_{p_0, T_0} \cdot (T - T_0) + \frac{\partial \pi^{(i)}}{\partial T} \Big|_{p_0} \cdot (T - T_0)^2 \end{aligned} \quad (18)$$

kde Q_0 je počáteční náboj.

U některých zkoumaných materiálů je vliv smíšeného a kvadratických členů velmi malý, závislost je v podstatě lineární. Pak lze fitační funkci zjednodušit na tvar:

$$\frac{Q_i}{A} = \frac{Q_0}{A} + d_h^{(i)} \Big|_{p_0, T_0} \cdot (p - p_0) + \pi^{(i)} \Big|_{p_0, T_0} \cdot (T - T_0). \quad (19)$$

Po provedení příslušných fitací získáme hodnoty výše popsaných koeficientů. Příspěvky některých členů k celkové plošné hustotě náboje jsou o několik řádů menší než příspěvek piezoelektrický, proto z fitace stanovené hodnoty těchto koeficientů jsou pouze orientační. Pro přesné změření těchto koeficientů by bylo nutné použití jiných metod.

Program pro měření závislosti elektrického náboje na hydrostatickém tlaku

Pro snadné měření velikosti elektrického náboje na vzorcích v závislosti na působícím hydrostatickém tlaku byl vytvořen program v programovacím prostředí HP VEE. Pro zajištění maximálního pohodlí při měření a eliminaci možných chyb obsluhy je veškerý proces odečítání a ukládání dat v maximální možné míře automatizován. Po spuštění program otestuje, zda uživatel zapnul všechny potřebné přístroje (napájení tlakového čidla a přístroj Keithley). Pak se přístroj automaticky nastaví na měření elektrického náboje a teploty. Potom je uživatel vyzván, aby provedl nastavení tlakového čidla na hodnotu 1 atm (atmosférický tlak). Po provedení adjustace zadá uživatel popis vzorku, který bude uložen v záhlaví souboru s naměřenými daty, a název souboru, v němž budou data zaznamenána na pevném disku počítače. Jako další krok dá počítač povel měřicímu přístroji Keithley, aby provedl nastavení nulového náboje (ZeroCheck). Potom již následují jednotlivá měření. Uživatel zvyšuje hydrostatický tlak v tlakové komoře pomocí ruční vysokotlaké pumpičky. Na monitoru

počítače vidí neustále aktuální hodnotu hydrostatického tlaku, aktuální hodnotu teploty oleje v tlakové komoře a čas, který uběhl od okamžiku změření poslední hodnoty. Chce-li uživatel při daných podmínkách změřit elektrický náboj na vzorku, poklepe myší na tlačítko „Zmerit!“. Počítač odečte hodnotu hydrostatického tlaku, teploty oleje v komoře, čas od počátku celého měření a velikost elektrického náboje na vzorku. Tato čtveřice dat je zapsána v textovém formátu do souboru na pevném disku počítače. Program pak opět měří aktuální hodnoty tlaku a teploty v komoře a čeká, než bude uživatel požadovat další měření. Během měření se vykreslují dva grafy - závislost naměřeného elektrického náboje a teploty oleje na působícím hydrostatickým tlaku.

Tlaková měření dielektrických vlastností materiálů

Pro měření tlakových závislostí dielektrických vlastností materiálů (např. komplexní permitivity) slouží výše popsáná tlaková komora (viz str. 20) ve spojení s impedančním analyzátozem HP 4192A (viz str. 14) a elektrometrem KEITHLEY 6517 (viz str. 21). Nevýhodou použití této tlakové komory je, že díky netěsnostem systému není možné udržet konstantní hodnotu hydrostatického tlaku po delší dobu (několik minut), zvláště při vyšších tlacích. Proto musí být měření při daném hydrostatickém tlaku co nejrychlejší a málo časově náročné.

Opět byl vytvořen počítačový program umožňující snadné ovládání celého experimentu. Podrobný popis programu zde neuvádím, protože jde o analogii programů pro měření hydrostatického piezoelektrického koeficientu a frekvenčních závislostí permitivity.

Určení piezoelektrického koeficientu d_{33} -metrem

d_{33} -metr Model ZJ-3C je přístroj umožňující kvazi-statické měření efektivního piezoelektrického koeficientu d_{33}^{ef} v rozsahu 1 pC/N až 200 pC/N s rozlišením 0,1 pC/N nebo v rozsahu 20 pC/N až 2000 pC/N s rozlišením 1 pC/N. Princip měření spočívá v aplikaci kvazi-statické síly o velikosti 0,25 N a frekvenci 110 Hz (což je mnohem méně než rezonanční frekvence vzorků) na měřený vzorek a vnitřní kalibrační normál, které jsou mechanicky v sérii. Elektrická napětí vzniklá na vzorku a vnitřním normálu jsou dále zpracována a na displeji přístroje se objeví spočtená hodnota efektivního piezoelektrického koeficientu v pC/N. Jestliže kapacita C měřeného vzorku převyšuje určitou hodnotu ($C > 0,001 \mu\text{F}$ pro rozsah do 200 pC/N, $C > 0,01 \mu\text{F}$ pro rozsah do 2000 pC/N), je nutné provést korekci hodnoty piezoelektrického koeficientu:

$$d_{33} = d_{33}(\text{displej}) \cdot (1 + C) \quad \text{rozsah do 2000 pC/N} \quad (20)$$

$$d_{33} = d_{33}(\text{displej}) \cdot (1 + 10 \cdot C) \quad \text{rozsah do 200 pC/N.} \quad (21)$$

Interferometrická měření piezoelektrických koeficientů

Při studiu vlastností piezoelektrických materiálů se nejčastěji využívají *rezonanční metody*. Jejich použití ale značně omezuje zkoumané vzorky co do velikosti a tvaru. Získaná data navíc odpovídají pouze příslušným rezonančním frekvencím. Tyto nevýhody odstraňují *subrezonanční metody* pracující v širokém frekvenčním rozsahu. Měří se při nich posunutí vyvolaná piezoelektrickým jevem. Nejvýhodnější je použití *laserové interferometrie*, pomocí které je možné měřit i velmi malá posunutí vyvolaná přiložením elektrického napětí na vzorek. Je totiž dostatečně citlivá a přesná.

Interference světla

Při interferenci dvou světelných vln o vlnové délce λ platí pro intenzitu interferovaného světla detekovanou v daném bodě vztah:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos\left(\frac{2\pi\Delta d_{12}}{\lambda}\right), \quad (22)$$

kde I_1 a I_2 jsou intenzity světla jednotlivých vln a Δd_{12} optický dráhový rozdíl mezi těmito vlnami. Rovnice (22) může být také přepsána do tvaru:

$$I = \frac{1}{2}(I_{\max} + I_{\min}) + \frac{1}{2}(I_{\max} - I_{\min}) \cos\left(\frac{2\pi\Delta d_{12}}{\lambda}\right), \quad (23)$$

kde $I_{\max}$ a $I_{\min}$ je maximální a minimální intenzita interferovaného světla. Tyto veličiny je možné snadno stanovit z křivky intenzity interferovaného světla.

Pro měření malých posunutí je výhodné přednastavit interferenci mezi dvěma vlnami do tzv. $\pi/2$ bodu. Tento bod odpovídá optickému dráhovému rozdílu $\Delta d_{12} = (2n+1)\lambda/4$. Změní-li se při tomto nastavení optický dráhový rozdíl Δd_{12} , odpovídá tomu maximální změna intenzity interferovaného světla. Pro jakékoli jiné nastavení by tato změna intenzity světla byla menší.

Optický dráhový rozdíl v blízkosti tohoto bodu lze zapsat jako:

$$\Delta d_{12} = \Delta d + (2n+1)\frac{\lambda}{4} \quad (24)$$

Rovnice (23) se potom změní:

$$I = \frac{1}{2}(I_{\max} + I_{\min}) + \frac{1}{2}(I_{\max} - I_{\min}) \sin\left(\frac{2\pi\Delta d}{\lambda}\right) \quad (25)$$

Další výhodou nastavení do $\pi/2$ bodu je, že pro malé změny optického dráhového rozdílu lze použít lineární aproximaci a funkci $\sin x$ nahradit přímo x (v našem případě pro $|\Delta d| < 10 \text{ nm}$). Rovnici (25) pak můžeme přepsat jako:

$$I = \frac{1}{2}(I_{\max} + I_{\min}) + \frac{1}{2}(I_{\max} - I_{\min}) \cdot \frac{2\pi\Delta d}{\lambda} \quad (26)$$

Pokud přivedeme na piezoelektrický vzorek harmonické elektrické napětí, budeme detekovat harmonicky se měnící posunutí. Pro optický dráhový rozdíl mezi referenčním paprskem a paprskem odraženým od povrchu vzorku pak platí $\Delta d = 2d_0 \cos(\omega t)$. Intenzita interferovaného světla je detekována fotodetektozem a převáděna na odpovídající elektrické napětí. Převod mezi detekovanou intenzitou světla a výstupním elektrickým napětím je lineární, na detektoru tedy bude střídavé elektrické napětí:

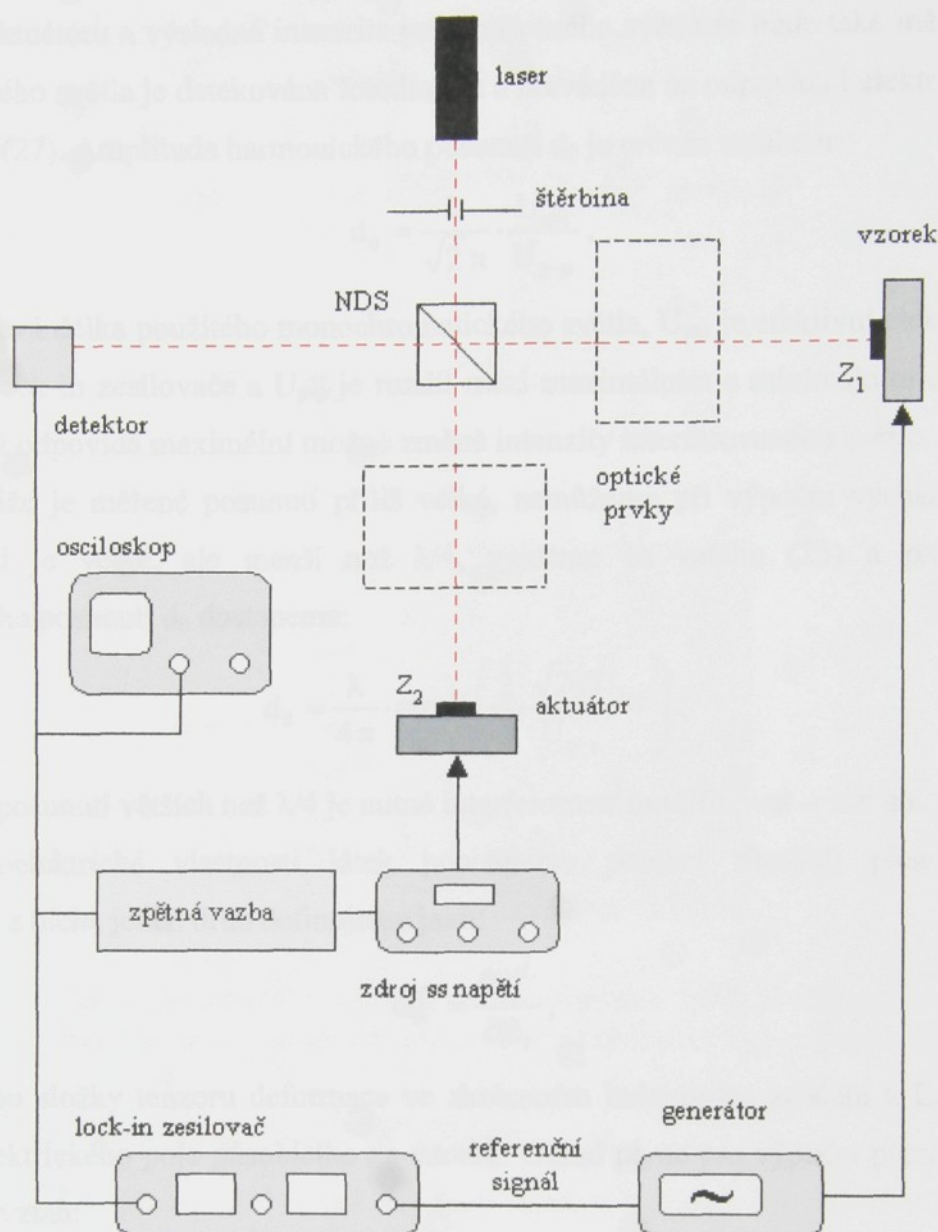
$$U(t) = U_{\pi/2} + U_{p-p} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d_0 \cos(\omega t), \quad (27)$$

kde $U_{\pi/2} = 1/2(U_{\max} + U_{\min})$ je napětí odpovídající nastavení interferometru do $\pi/2$ bodu, rozdíl napětí $U_{p-p} = U_{\max} - U_{\min}$ odpovídá maximální možné změně intenzity interferovaného světla ($I_{\max} - I_{\min}$).

Jednopaprskový Michelsonův interferometr

Pro svou jednoduchost je jednopaprskový Michelsonův interferometr nejčastěji používaným typem interferometru. Obrázek 7 zachycuje schéma jednoduchého Michelsonova interferometru. Laserový paprsek je nepolarizačním děličem světla (NPS) rozdělen do dvou navzájem kolmých větví. V jedné větvi je umístěn zkoumaný vzorek s dostatečně odrazivým povrchem nebo nalepeným zrcátkem a ve druhé větvi je zrcátko připevněno na piezoelektrickém aktuátoru, který slouží k co nejpřesnějšímu nastavení $\pi/2$ bodu. Po průchodu těmito dvěma větvemi spolu oba paprsky interferují a výsledný signál je detekován pomocí fotodiody a zesilován.

Elektrické napětí úměrné intenzitě interferovaného světla je přivedeno do lock-in zesilovače, který vybere a změří pouze signál příslušející harmonickému průběhu napětí na zkoumaném vzorku, a dále do zpětné vazby zajišťující konstantní nastavení interferometru do $\pi/2$ bodu. Fotodiodou detekovaný signál je malý a navíc značně zatížený šumem. Proto je nezbytné k jeho měření využít fázově citlivý zesilovač (lock-in). Aktuální úroveň měřeného signálu je možné také sledovat na obrazovce osciloskopu.



Obrázek 7: Schéma jednoduchého jednopaprskového Michelsonova interferometru.

Nevýhodou tohoto typu interferometru je, že nelze odlišit měřené posunutí vyvolané piezoelektrickým jevem od mikroskopického posunutí, vychýlení nebo prohnutí vzorku. Tyto vlivy vyvolané vlastními mechanickými kmity vzorku jako celku s držákem mohou být srovnatelné nebo i větší než piezoelektrický jev, který chceme měřit. Tyto efekty jsou méně patrné u pevně uchycených vzorků větší tloušťky. Proto není jednopaprskový Michelsonův interferometr příliš vhodný např. pro výzkum tenkých vrstev.

Určení efektivních piezoelektrických koeficientů

Přivádíme-li na vzorek umístěný v jedné větvi interferometru střídavé elektrické napětí $U(t) = U_0 \cos(\omega t)$, vybudíme harmonické změny rozměrů vzorku. Tím se změní optický dráhový rozdíl mezi paprskem odraženým od vzorku a referenčním paprskem odraženým od

zrcátka na aktuátoru a výsledná intenzita interferovaného světla se bude také měnit. Intenzita interferovaného světla je detekována fotodiodou a převáděna na odpovídající elektrické napětí – viz. rovnice (27). Amplituda harmonického posunutí d_0 je určena vztahem:

$$d_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{2} \pi} \cdot \frac{U_{out}}{U_{p-p}}, \quad (28)$$

kde λ je vlnová délka použitého monochromatického světla, U_{out} je efektivní elektrické napětí odečtené z lock-in zesilovače a U_{p-p} je rozdíl mezi maximálním a minimálním detekovaným napětím, což odpovídá maximální možné změně intenzity interferovaného světla.

Jestliže je měřené posunutí příliš velké, nemůžeme při výpočtu vycházet z rovnice (26). Pokud je velké, ale menší než $\lambda/4$, vyjdeme ze vztahu (25) a pro amplitudu harmonického posunutí d_0 dostaneme:

$$d_0 = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \arcsin\left(\frac{2 \cdot \sqrt{2} \cdot U_{out}}{U_{p-p}}\right). \quad (29)$$

Pro měření posunutí větších než $\lambda/4$ je nutné interferometr modifikovat – viz. str. 31.

Piezoelektrické vlastnosti látek popisujeme pomocí různých piezoelektrických koeficientů, z nichž jeden druh definujeme jako:

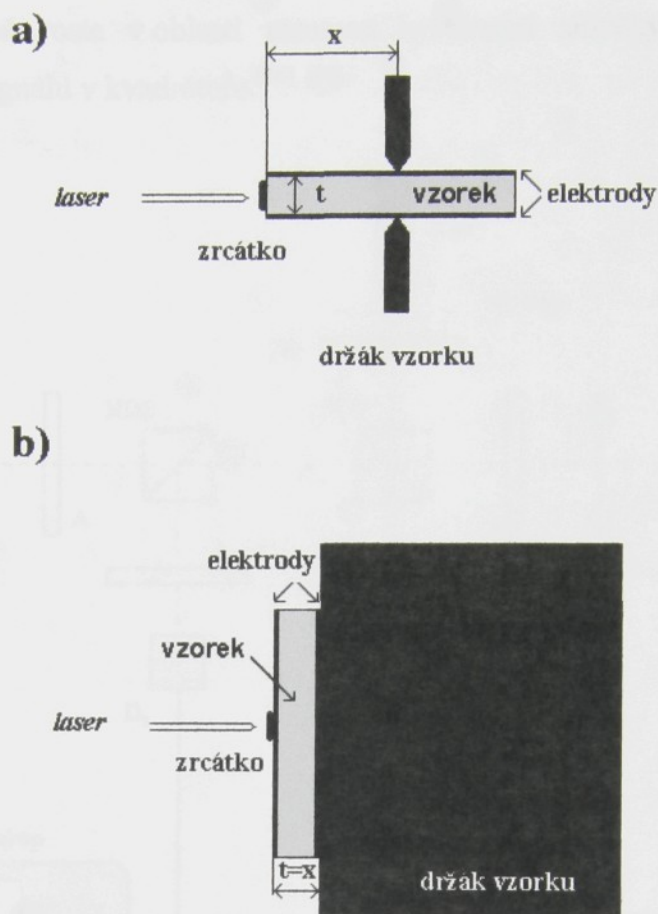
$$d_{i\lambda}^{ef.} = \frac{\partial S_{\lambda}^{ef.}}{\partial E_i}, \quad (30)$$

kde $S_{\lambda}^{ef.}$ jsou složky tenzoru deformace ve zkráceném indexovém značení a E_i jsou složky intenzity elektrického pole působícího na vzorek. Odtud plyne pro výpočet piezoelektrických koeficientů vztah:

$$d_{i\lambda}^{ef.} = \frac{d_0}{U_0} \cdot \frac{t}{x} = \frac{\lambda}{\sqrt{2} \pi} \cdot \frac{U_{out}}{U_{p-p}} \cdot \frac{t}{x} \cdot \frac{1}{U_0}, \text{ resp.} \quad (31)$$

$$d_{i\lambda}^{ef.} = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \arcsin\left(\frac{2 \cdot \sqrt{2} \cdot U_{out}}{U_{p-p}}\right) \cdot \frac{t}{x} \cdot \frac{1}{U_0}, \quad (32)$$

kde t je tloušťka vzorku ve směru aplikovaného elektrického pole, x je efektivní délka vzorku ve směru deformace vzorku a U_0 je amplituda střídavého elektrického napětí přiloženého na elektrody vzorku. Takto určené piezoelektrické koeficienty představují samozřejmě efektivní hodnoty v daném směru, pro získání skutečných materiálových konstant je nezbytné provést ještě analýzu orientace zkoumaného vzorku.



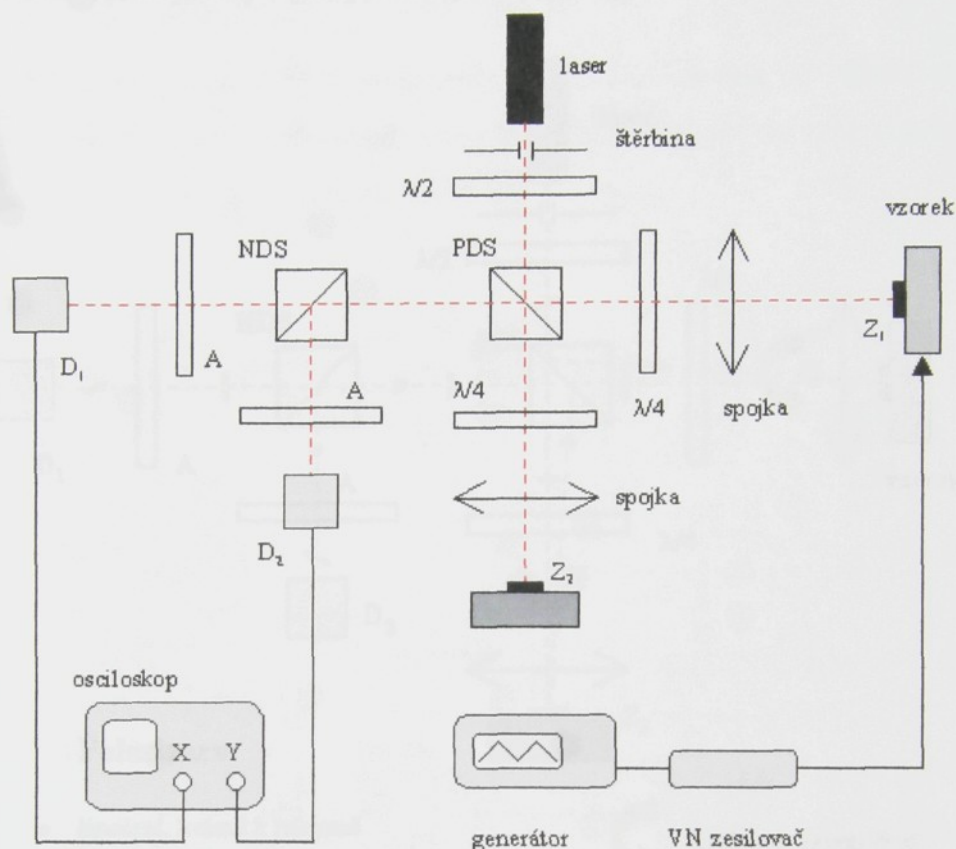
Obrázek 8: Ukázky uspořádání vzorku a držáku pro měření deformace ve směru a) kolmém b) rovnoběžném se směrem aplikovaného elektrického pole.

Dvoukanálový jednopaprskový interferometr

Jednoduchý Michelsonův interferometr neumožňuje měření posunutí větších než vlnová délka λ použitého světla, protože tato posunutí jsou mimo lineární oblast interferometru. Takto velká posunutí se objevují a je potřeba je měřit např. při studiu hysterezních smyček piezoelektrických materiálů. Proto je nutné Michelsonův interferometr modifikovat. Obrázek 9 zachycuje modifikaci s využitím polarizačního děliče světla (PDS), která byla v naší laboratoři postavena a prakticky odzkoušena.

Na piezoelektrický vzorek je přiváděno elektrické napětí trojúhelníkového tvaru s frekvencí menší než 0,1 Hz. Napětí z generátoru trojúhelníkových kmitů nemá dostatečnou amplitudu pro měření hysterezních smyček, proto je dále zesilováno pomocí vysokonapětového zesilovače až na napětí o amplitudě 1500 V. S pomalu se měnícím napětím (perioda $T > 10$ s) na vzorku se mění i posunutí a intenzita světla pomalu osciluje mezi minimální a maximální hodnotou. Perioda oscilací je v lineární oblasti smyčky

konstantní a výrazně roste v oblasti saturace hysterezní smyčky zkoumaného vzorku. Výhodné je použití signálu v kvadratuře.^{[16], [17]}

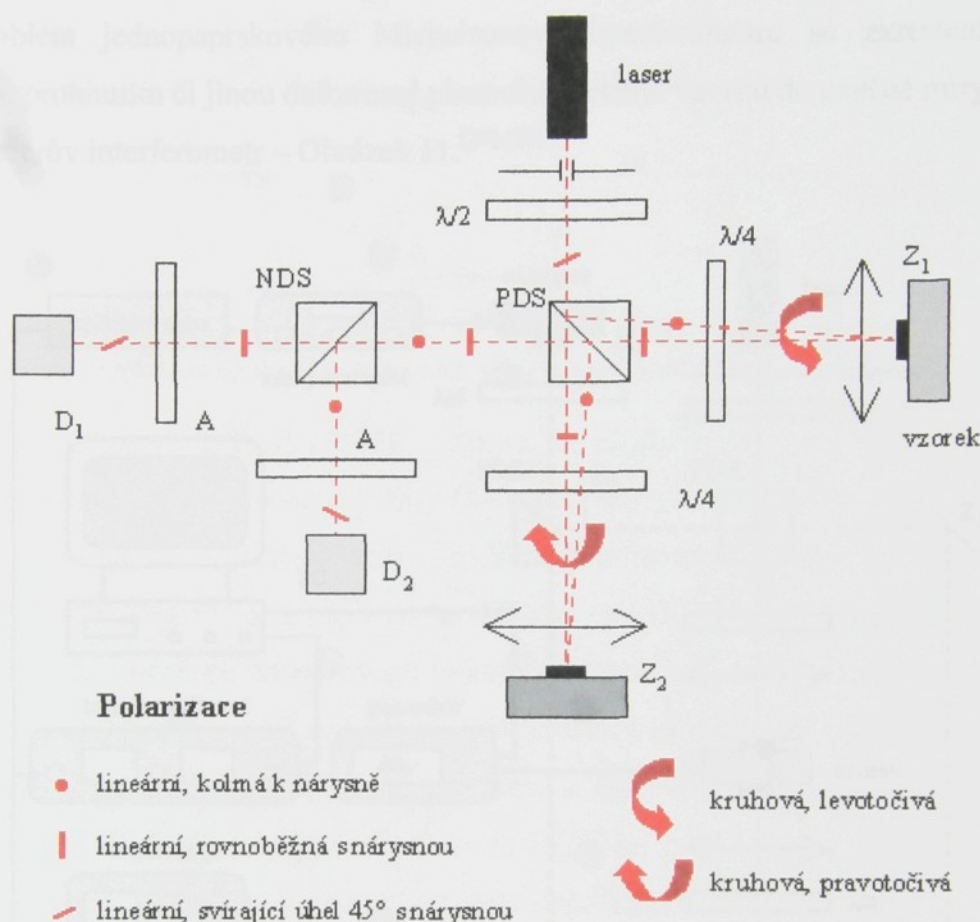


Obrázek 9: Schéma dvoukanálového jednopaprskového Michelsonova interferometru.

Polarizačním děličem světla (PDS) je paprsek polarizovaného světla z laseru rozdělen do dvou navzájem kolmo polarizovaných kolmých větví. Půlplnová destička ($\lambda/2$) umožňuje stáčet rovinu polarizace světla tak, aby po rozdělení byla v obou větvích přibližně stejná intenzita světla. Polarizace světla ve větvích jsou navzájem ortogonální. V jedné větvi je umístěn vzorek (s dostatečně odrazivým povrchem nebo nalepeným zrcátkem Z_1) a ve druhé aktuátor, resp. postačí samostatné zrcátko Z_2 .^{*} Vložené čtvrtvlnové destičky ($\lambda/4$) mají hlavní směr otočen o 45° vůči směru polarizace paprsků. Přeměňují tedy lineárně polarizované světlo na světlo kruhově polarizované. Při odrazu od zrcátek se změní fáze a po opětovém průchodu čtvrtvlnovou destičkou máme lineárně polarizované světlo se směrem polarizace kolmým k původnímu. Paprsky z obou větví projdou PDS směrem k detektoru. Spojený paprsek je rozdělen nepolarizačním děličem světla (NDS) na dva svazky. Každý tento svazek

^{*} Chceme-li elektronicky nastavovat tento interferometr do určitého bodu, např. $\pi/2$ bodu, a používat ho k měření malých posunutí, musíme použít aktuátor a doplnit do experimentálního uspořádání zdroj napětí k aktuátoru a zpětnou vazbu, která bude nastavení udržovat.

dále prochází vlastním analyzátozem (A) a je detekován vlastní fotodiodou (D_1 , D_2). Analyzátozy jsou oproti kolmému směru natočeny o 45° tak, aby jejich polarizace byly navzájem kolmé. Detekují tedy signály, které jsou posunuty o $\pi/2$.



Obrázek 10: Polarizace světla u modifikovaného Michelsonova interferometru.

Signály z detektorů jsou zesíleny na stejnou amplitudu napětí ($U_{0x} = U_{0y}$) a přivedeny na X a Y vstupy dvoukanalového digitálního osciloskopu. Na jeho obrazovce lze sledovat stopu pohybující se po kružnici. Pro fázi $\varphi(t)$ této stopy platí:

$$\operatorname{tg} \varphi(t) = \frac{U_y(t)}{U_x(t)}. \quad (33)$$

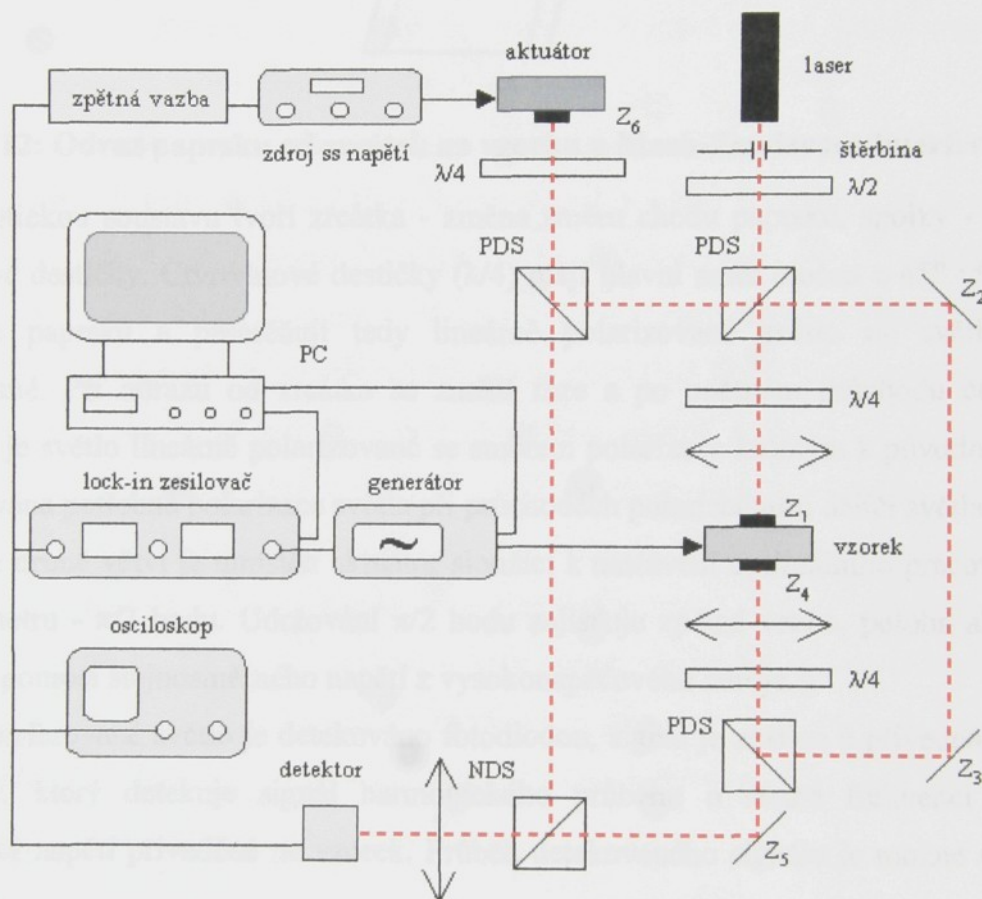
Posunutí Δd odpovídající elektrickému napětí na vzorku závisí na čase a lze ho vypočítat ze vztahu:

$$\Delta d = \frac{\varphi(t)}{4\pi} \cdot \lambda = \frac{\arctg \left(\frac{U_y(t)}{U_x(t)} \right)}{4\pi} \cdot \lambda. \quad (34)$$

Takto byla např. provedena kalibrace piezoelektrického aktuátoru a také testována jeho linearita pro napětí do 1500 V.

Mach-Zenderův interferometr

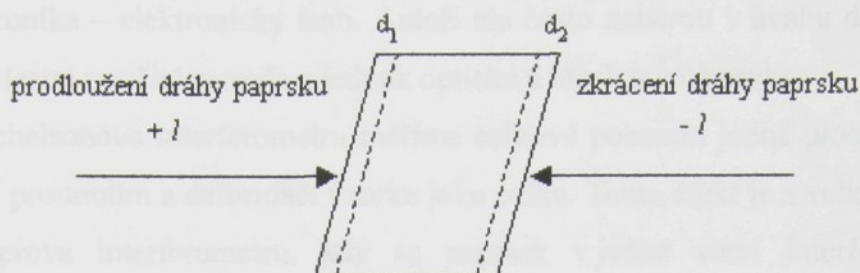
Problém jednopaprskového Michelsonova interferometru se zkreslením signálu posunutím, prohnutím či jinou deformací piezoelektrického vzorku do značné míry odstraňuje Mach-Zenderův interferometr – Obrázek 11.^{[20]-[23]}



Obrázek 11: Schéma dvoupaprskového Mach-Zenderova interferometru.

Prvním polarizačním děličem světla (PDS) je paprsek polarizovaného světla z laseru rozdělen do dvou navzájem kolmo polarizovaných kolmých větví. Půlvolnová destička ($\lambda/2$) umožňuje stáčet rovinu polarizace světla tak, aby po rozdělení byla v obou větvích přibližně stejná intenzita světla, a tak bylo dosaženo maximálního kontrastu interferenčního obrazu. Polarizace světla jsou ve větvích navzájem ortogonální. V jedné větvi je umístěn vzorek s dostatečně odrazivým povrchem nebo nalepenými zrcátky. Paprsek dopadá nejprve na čelní stranu vzorku (zrcátko Z_1). Po odrazu od ní je optickou soustavou přiveden na zadní stranu vzorku (zrcátko Z_4). Prodloužení (resp. zkrácení) optické dráhy vlivem mechanického posunutí čelní strany vzorku se kompenzuje ekvivalentním zkrácením (resp. prodloužením)

optické dráhy při dopadu na zadní stranu vzorku – Obrázek 12.* Takto je eliminováno posunutí, vychýlení či prohnutí samotného vzorku a na interferenční obrazec mají vliv pouze změny rozměrů vzorku způsobené piezoelektrickým jevem.



Obrázek 12: Odraz paprsku od zrcátek na vzorku u Mach-Zenderova interferometru.

Optickou soustavu tvoří zrcátka - změna směru chodu paprsku, spojky - zaostření a čtvrtvlnové destičky. Čtvrtvlnové destičky ($\lambda/4$) mají hlavní směr otočen o 45° vůči směřům polarizace paprsků a přeměňují tedy lineárně polarizované světlo na světlo kruhově polarizované. Při odrazu od zrcátka se změní fáze a po opětovém průchodu čtvrtvlnovou destičkou je světlo lineárně polarizované se směrem polarizace kolmým k původnímu. Takto je zajišťována potřebná polarizace světla při průchodech polarizačními děliči světla.

Ve druhé větvi je umístěn aktuátor sloužící k nastavení optimálního pracovního bodu interferometru - $\pi/2$ bodu. Udržování $\pi/2$ bodu zajišťuje zpětná vazba, poloha aktuátoru se nastavuje pomocí stejnosměrného napětí z vysokonapěťového zdroje.

Interferované světlo je detekováno fotodiodou, signál je zesílen a přiveden do lock-in zesilovače, který detekuje signál harmonického průběhu o stejné frekvenci jakou má harmonické napětí přiváděné na vzorek. Průběh detekovaného signálu je možné sledovat na osciloskopu.

Experiment může probíhat manuálně nebo může být celý řízen pomocí počítače (PC).

Hodnoty efektivních piezoelektrických koeficientů se určují ze vztahu analogického vztahu (31), do kterého je zahrnuta odlišnost geometrického uspořádání Michelsonova a Mach-Zenderova interferometru (světlo odrážející se od jedné, resp. od obou protilehlých stran vzorku):

$$d_{i\lambda}^{\text{ef.}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda}{\sqrt{2} \pi} \cdot \frac{U_{\text{out}}}{U_{\text{p-p}}} \cdot \frac{t}{x} \cdot \frac{1}{U_0} \quad (35)$$

Význam jednotlivých symbolů byl popsán výše.

* Měříme tedy v podstatě pouze posunutí vyvolané piezoelektrickým jevem $d_0 = d_1 + d_2$.

Meze použití interferometru a jeho přesnost

V literatuře publikovaná citlivost interferometru pro studium piezoelektrických látek se pohybuje v rozsahu $10^{-12} - 10^{-15}$ m. Za původce odchylek měření je obvykle považována použitá elektronika – elektronický šum. Autoři ale často neberou v úvahu další dva aspekty. Jednak je to vlastní použitá metoda a jednak optické a mechanické prvky.

U Michelsonova interferometru měříme celkové posunutí jedné plochy vzorku, které je ovlivněné i posunutím a deformací vzorku jako celku. Tento efekt je z velké části odstraněn u Mach-Zenderova interferometru, kdy se paprsek v jedné větvi interferometru odráží postupně od čelního a zadního povrchu vzorku.

Značnou část zkreslujících signálů lze odstranit použitím fázově citlivého zesilovače (lock-in zesilovač), který detekuje harmonický signál o stejné frekvenci, jakou má střídavé napětí přiváděné na měřený vzorek. Signály o stejné frekvenci jako měřený signál však nelze fázově citlivým zesilovačem eliminovat. Vznikají obvykle interferencí paprsku odraženého od kmitajícího vzorku a paprsků odražených od jiných ploch (než je referenční zrcátko).

Parazitní odrazy na optických prvcích mohou značně znehodnotit měření. Všechny optické elementy odráží částečně světlo a tím snižují intenzitu prošlého světla. U korunového skla ($n=1,52$) odráží jedna plocha 4,2 % dopadajícího světla, u skla křemenného ($n=1,46$) 3,4 %. Odrazivost se dá snížit nanášením antireflexních vrstev. Jedna antireflexní vrstva MgF_2 sníží odraz světla na 1,4 %. Odrazivost u speciálních vícevrstvých antireflexních struktur může být menší než 0,1 %. Tabulka 2 popisuje propustnost čtyř částí dvoupraprskového interferometru (Obrázek 11) – větev se vzorkem, větev referenční, část před prvním děličem světla a část za posledním děličem světla.

Antireflexní povlak	Větev se vzorkem	Větev referenční	Před prvním DS	Za posledním DS
bez	0,40	0,70	0,90	0,81
1-vrstvý	0,71	0,87	0,96	0,93
více-vrstvý	0,976	0,990	0,997	0,995

Tabulka 2: Propustnost některých částí dvoupraprskového interferometru.

Některé odrazy může eliminovat také kvalitní polarizační optika. Systémem čtvrtvlnových destiček může projít pouze správně polarizované světlo. V interferometru s jednovrstvými antireflexními povlaky má okolo 6 % detekované intenzity světla neurčitou

fázi. Je výhodnější umístit čtvrtvlnovou destičku mezi čočku a vzorek než mezi čočku a dělič světla.

Velkým nebezpečím je destabilizace laseru vyvolaná zpětnými odrazy od optických prvků. K omezení možnosti průchodu zpětných odrazů do laseru slouží vložená clona*. Dalšího zlepšení se u Michelsonova interferometru dosáhne malým pootočením děliče světla - aby paprsek vycházející z laseru nebyl kolmý k přední stěně děliče světla. Celý interferometr ale musí být nastaven takovým způsobem, aby paprsky odražené od vzorku a od aktuátoru procházely děličem světla ve stejném bodě.^[18] Jenom tak bude zajištěno homogenní rozložení intenzity interferovaného světla v rovině detektoru.

Také konečná rychlost světla má vliv na přesnost interferometru. Paprsek ve větvi se vzorkem se odráží od zrcátek na čelním a zadním povrchu vzorku v různých časových okamžicích. Mechanické vibrace vzorku způsobují posunutí celého vzorku během časového intervalu mezi oběma odrazy.

Klíčovým elementem každého interferometru je laser. Nestabilizovaný laser obvykle vyzařuje světlo o třech frekvencích, teplotní nestabilita délky laseru způsobuje fluktuace výkonu větší než 10 %. Na výstupu stabilizovaného laseru je pouze jedna (eventuelně dvě velmi blízké) frekvence, ostatní jsou potlačeny. Stabilita frekvence je vysoká, změny jsou menší než ± 1 MHz. Světlo je také podstatně více koherentní než u laseru nestabilizovaného. Intenzita světla se mění o méně než 0,1 %. Viditelnost interference V definovaná pomocí minimální a maximální intenzity interferovaného světla:

$$V = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (36)$$

je úměrná komplexnímu stupni koherence. Z rovnice (28) můžeme určit minimální detekovatelné posunutí $d_{\min}$:

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{\sqrt{2} \pi} \cdot \frac{U_{\min}}{U_{p-p}}, \quad (37)$$

kde λ je vlnová délka použitého monochromatického světla, $U_{\min}$ je minimální detekovatelné efektivní elektrické napětí odečtené z lock-in zesilovače a U_{p-p} je rozdíl mezi maximálním a minimálním napětím, který odpovídá maximální možné změně intenzity interferovaného světla $I_{\max} - I_{\min}$ a roste s rostoucí koherencí laseru. Proto jsou interferometry využívající stabilizované lasery mnohem citlivější než interferometry postavené s lasery nestabilizovanými.

* V obrázcích je clona pojmenována *šterbina*.

V praxi jsou hlavními limitujícími faktory způsob mechanického uchycení vzorku^[19] a indukovaný elektronický šum. Ačkoliv je přesné určení rozlišení konkrétního interferometru obtížné, dá se předpokládat, že je okolo 10^{-12} m. Údaje v literatuře řádu 10^{-15} m jsou nadsazené a jejich autoři pravděpodobně nezapočítali některé zkreslující vlivy. Časová stabilita interferometrů je dostatečná.

Laserová interferometrie v širokém rozsahu teplot

Pro měření teplotních závislostí je využíván héliový kryostat s uzavřeným cyklem OXFORD Cryodrive 1.5. Je možné nastavovat teplotu v rozsahu 11-330 K s přesností 0,1 K. Měření probíhá ve vakuu. Nevýhodou použití uzavřeného chladicího systému je přítomnost kompresorů a pump, což za chodu způsobuje velmi silné vibrace celého interferometru (frekvence je řádově několik Hz). Z tohoto důvodu není možné umístit vzorek v kryostatu do jedné z větví interferometru. Vzorek by totiž nedefinovatelně kmital vůči druhé, referenční větvi a měření by bylo prakticky nemožné. Řešením se ukázalo být umístění celé části interferometru, která má vliv na interferenční obrazec, do kryostatu. Na přesnost měření mají totiž podstatný vliv pouze ty optické elementy, kterými prochází paprsky po rozdělení do dvou kolmých větví až do opětovného spojení za posledním děličem světla. Vibrace prvků (laseru, fotodiody, ...) vně této dráhy paprsků nemají na interferenci velký vliv. Proto byl sestaven miniaturní interferometr a ten umístěn dovnitř kryostatu. Takto byl odstraněn i problém teplotních nehomogenit. Změna teploty totiž vyvolává teplotní dilatace okének, kterými vstupuje a vystupuje laserový paprsek, což by společně s teplotními změnami indexu lomu použitých okének nedefinovaně měnilo optickou dráhu ve větvi interferometru se vzorkem.

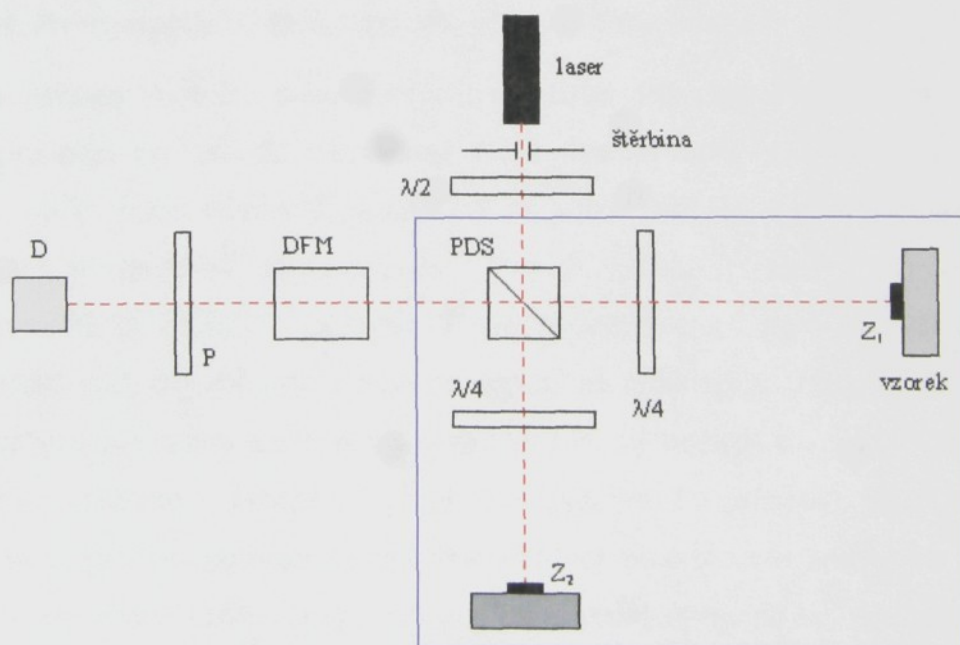
Pro interferometrická měření je často nezbytné udržovat konstantní nastavení interferometru do pracovního $\pi/2$ bodu. K tomu se obvykle používá aktuátor. Kalibrace aktuátoru, tj. závislost vyvolaného posunutí na přiloženém elektrickém napětí, je však silně teplotně závislá a při nízkých teplotách nedosahuje aktuátor potřebných posunutí. Také miniaturizace celého interferometru kladoucí značné požadavky na rozměry použitých elementů favorizovala jiný způsob kompenzace teplotních dilatací. V současnosti se k tomuto účelu používá dynamický fázový modulátor (DFM). Jde o krystal LiNbO_3 , využívá se Pockelsova jevu. Modulátor byl zkonstruován na zdejším pracovišti (RNDr. M.Šulc). Jedná se o příčný modulátor, modulovaný paprsek prochází kolmo k optické ose, elektrické pole má směr optické osy. Aktivní délka krystalu je 36 mm, šířka 2 mm a výška 3 mm. Napětí potřebné k dosažení fázového rozdílu π je pro použitý He-Ne laser 165 V.

Pro správnou funkci dynamického fázového modulátoru je nezbytné, aby polarizace paprsků v obou větvích interferometru byla navzájem kolmá. Po průchodu polarizačním děličem světla se oba paprsky spojí a vstupují do dynamického fázového modulátoru. Elektrické napětí přivedené na krystal LiNbO_3 změní indexy lomu a to různě pro obě ortogonální lineární polarizace. Změnou napětí tedy můžeme nastavit přesně definovaný fázový rozdíl mezi těmito paprsky.

Protože paprsky s ortogonálními polarizacemi spolu nemohou interferovat, je nutné použít k pozorování interference analyzátor, jehož rovina polarizace svírá s ortogonálními směry polarizace obou paprsků úhel 45° .

Jednopaprskový interferometr

K teplotním interferometrickým měřením v kryostatu se využívá modifikovaný Michelsonův interferometr. Na masivním základě, který je pevně spojen s kmitající částí kryostatu, je umístěna soustava tvořená polarizačním děličem světla, dvěma odraznými zrcátka, dvěma čtvrtvlnovými destičkami a držákem vzorku (Obrázek 13). Modře orámovaná část je umístěna v kryostatu. Paprsky z interferometru procházejí dynamickým fázovým modulátorem a polarizátorem, pak dopadají na jeden detektor. Čtvrtvlnové destičky a polarizační dělič světla zajišťují ortogonalitu polarizací obou vystupujících paprsků.



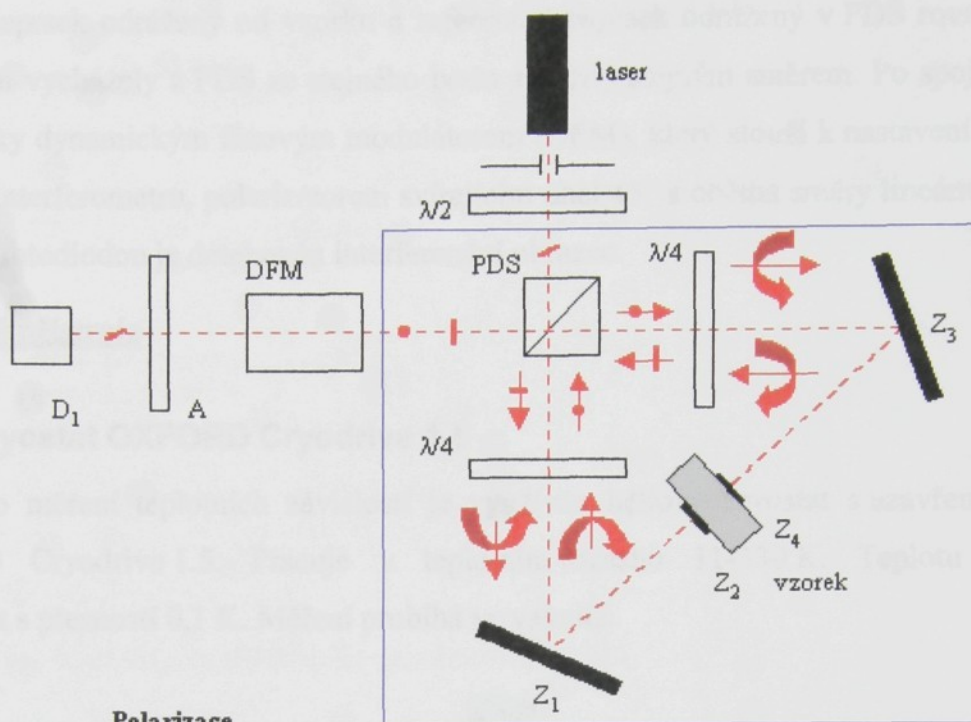
Obrázek 13: Modifikovaný Michelsonův interferometr pro teplotní měření.

Důležitá je přesná justace celého interferometru. Vystupující paprsky z obou větví se musí v děliči světla spojit v jednom bodě a vycházet z něj jedním směrem (kvůli co největší homogenitě interferenčního obrazce). Zrcátka navíc musí být nastavena tak, aby nedocházelo

ke zpětnému odrazu do rezonátoru laseru, což by mělo za následek jeho rozladění a značné změny intenzity světla z něj vycházejícího. Proto je nutné mít možnost posuvu a rotace některých elementů. Toho bylo dosaženo konstrukcí speciálních držáků zrcátek a vzorků, dostatečně miniaturizovaných pro použití v kryostatu. Základem příslušného držáku je kulička s válcovou dutinou, která se šroubem dotahuje vůči kruhovému otvoru v nosné destičce. Díky tomu je justace celého systému velmi snadná a systém je i dostatečně stabilní.

Obdobně jako aktuátor u nemodifikovaného Michelsonova interferometru slouží zde ke kalibraci a k nastavení pracovního bodu dynamický fázový modulátor (DFM). K jeho napájení je použit firemní zdroj napětí piezoelektrického aktuátoru, čímž je jejich záměna velmi snadno proveditelná. Při kalibraci nastavíme napětí na DFM tak, aby mezi ortogonálně polarizovanými paprsky byl nulový fázový rozdíl a odečteme maximální napětí na fotodiodě $U_{\max}$. Pak nastavíme napětí pro fázový rozdíl mezi paprsky o velikosti π a odečteme minimální napětí $U_{\min}$. To umožňuje libovolnému naměřenému napětí na fotodiodě přiřadit odpovídající změnu fázového rozdílu a tím i určit posunutí vzorku - podle vztahu (28). Při vlastním měření je pomocí obvodu zpětné vazby udržován pracovní bod interferometru – fázový rozdíl $\pi/2$, tzn. $U_{\pi/2} = (U_{\max} + U_{\min})/2$.

Dvoupaprskový interferometr



- Polarizace**
- lineární, kolmá k nárysně
 - | lineární, rovnoběžná s nárysnou
 - ↗ lineární, svírající úhel 45° s nárysnou

- ↻ kruhová, levotočivá
- ↻ kruhová, pravotočivá

Obrázek 14: Dvoupaprskový interferometr pro teplotní měření.

Kompensace vlastního posuvu vzorku použitím dvoupaprskového Mach-Zenderova interferometru není pro použití v kryostatu příliš vhodná kvůli velkému počtu optických komponent. Velký počet elementů, požadavek na jejich stabilitu a přitom snadnost přesné justace omezuje možnost miniaturizace. To si vyžádalo konstrukci nového typu interferometru (RNDr. M.Šulc) – Obrázek 14. Modře orámovaná část je umístěna v kryostatu.

Lineárně polarizované světlo z laseru dopadá na polarizační dělič světla (PDS). Část světla – s polarizací kolmou k nárysně – se odráží rovnou směrem k detektoru, část světla – s polarizací rovnoběžnou – prochází k první straně vzorku. Po průchodu první čtvrtvlnovou destičkou získá kruhovou polarizaci (např. levotočivou), po odrazu na směrovém* zrcátku, na zrcátku na první straně vzorku a druhém průchodu první čtvrtvlnovou destičkou bude mít světlo opět lineární polarizaci, ale ortogonální s původní. Proto neprojde polarizačním děličem světla, ale odrazí se a přes druhou čtvrtvlnovou destičku a směrové zrcátko se dostává ke druhé straně vzorku. Při cestě zpět se polarizace opět změní na ortogonální a světlo

* Směrové zrcátko = slouží k nastavení směru paprsku.

polarizačním děličem světla projde směrem k detektoru. Celý interferometr je potřeba nastavit tak, aby paprsek odrážený od vzorku a referenční paprsek odrážený v PDS rovnou směrem k detektoru vycházely z PDS ze stejného bodu a mířily stejným směrem. Po spojení projdou oba paprsky dynamickým fázovým modulátorem (DFM), který slouží k nastavení pracovního $\pi/2$ bodu interferometru, polarizátorem svírajícím úhel 45° s oběma směry lineární polarizace paprsků a fotodiodou je detekován interferenční obrazec.

Použité přístroje

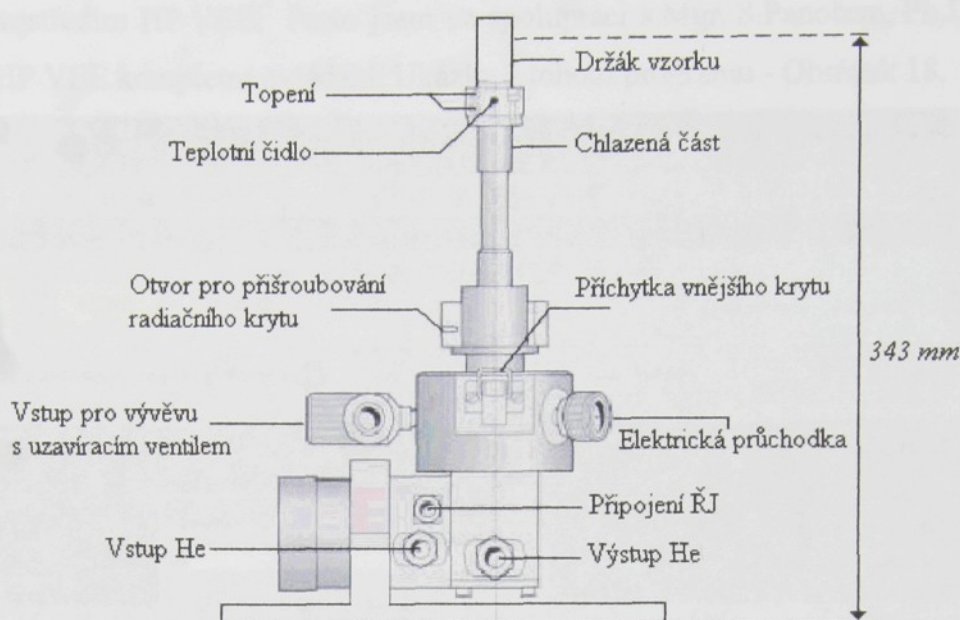
Kryostat OXFORD Cryodrive 1.5

Pro měření teplotních závislostí je využíván héliový kryostat s uzavřeným cyklem OXFORD Cryodrive 1.5. Pracuje v teplotním rozsahu 11-330 K. Teplotu je možné nastavovat s přesností 0,1 K. Měření probíhá ve vakuu.

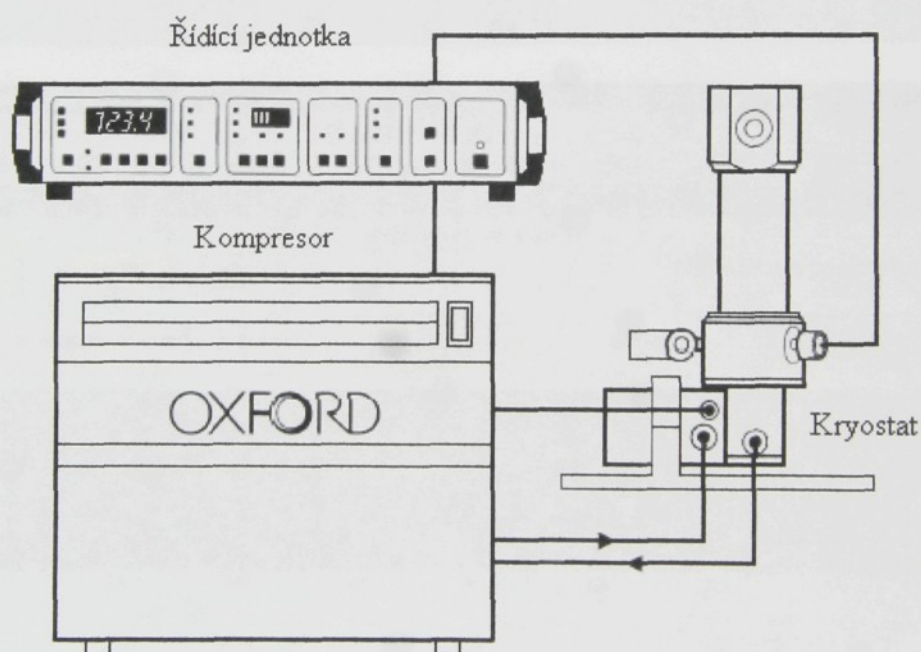


Obrázek 15: Kryostat OXFORD.

Prostor pro umístění vzorku má přibližně válcový tvar o průměru 52 mm a výšce 50 mm. Obrázek 16 ukazuje jednotlivé části vlastního tělesa kryostatu, Obrázek 17 pak propojení všech ovládacích částí s kryostatem.



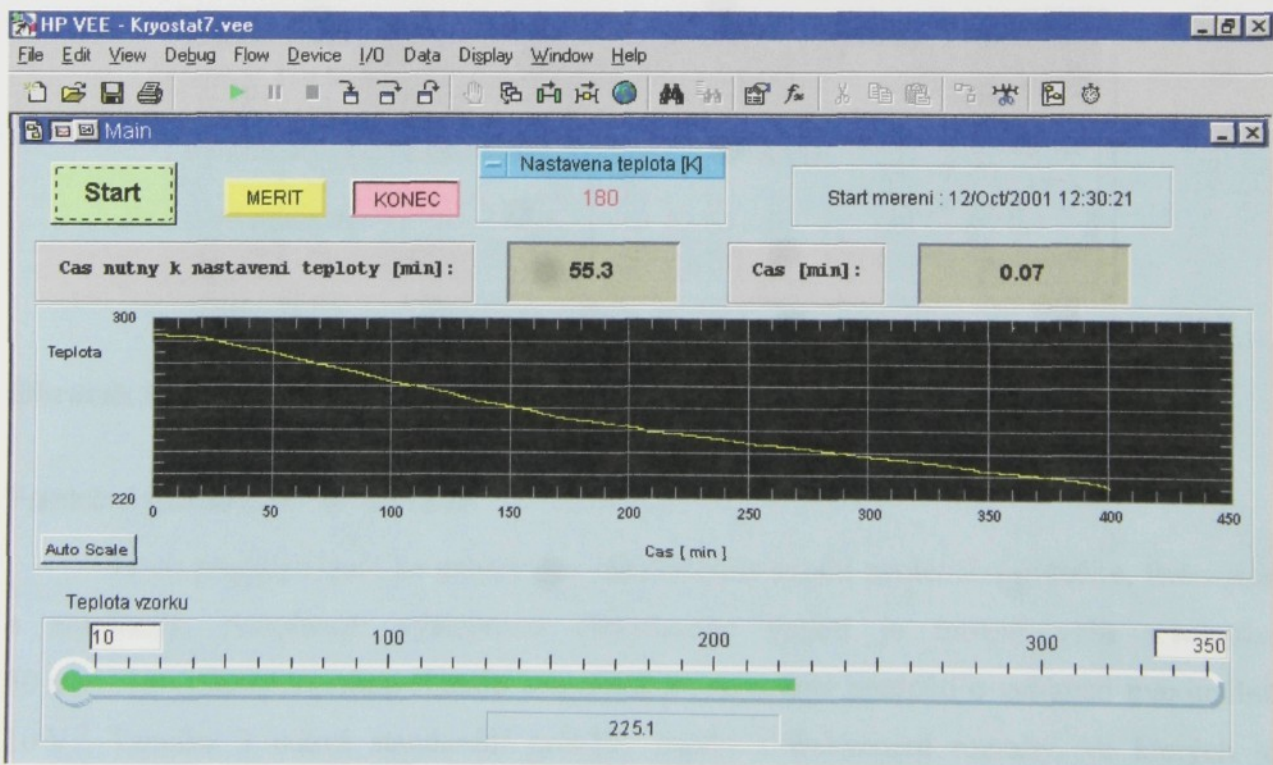
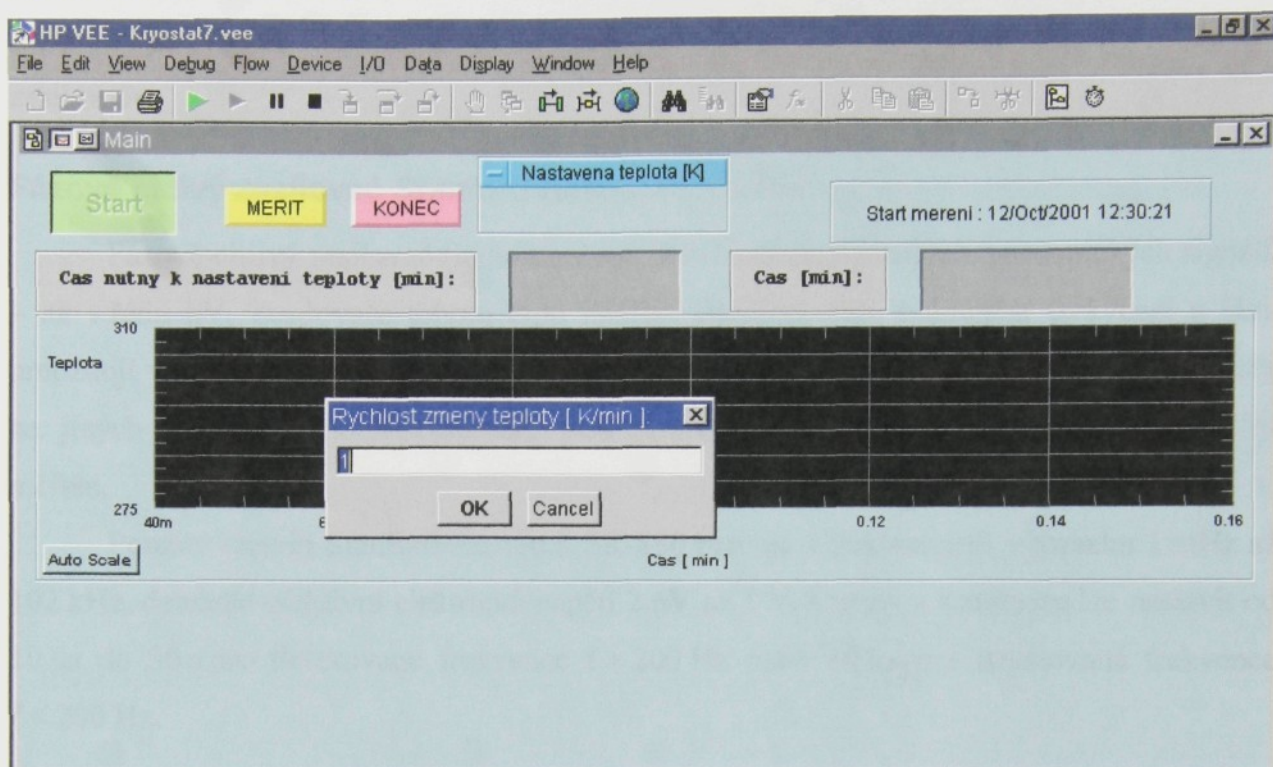
Obrázek 16: Vnitřní uspořádání kryostatu OXFORD.



Obrázek 17: Schéma základních částí kryostatu OXFORD.

Ovládání kryostatu je možné buď v ručním režimu pomocí panelu na řídicí jednotce nebo softwarově pomocí počítače PC. Výrobce byl dodán software *Object Bench*, který ale

koliduje s prostředím HP VEE.* Proto jsem ve spolupráci s Mgr. S.Panošem, Ph.D. vytvořila v prostředí HP VEE kompletní ovládání. Ukázky z tohoto programu - Obrázek 18.



Obrázek 18: Ukázky z programu pro interferometrická měření teplotních závislostí.

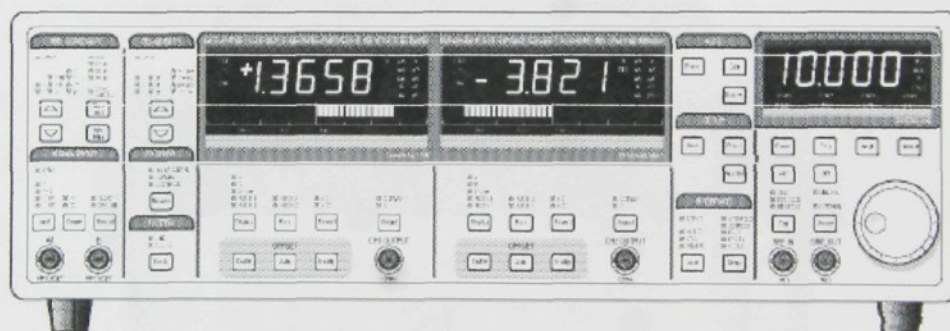
* V prostředí HP VEE je napsána většina ovládacích programů k ostatním zařízením, např. k analyzátoru HP 4192A.

Později byl celý experiment automatizován v rámci diplomové práce* studenta Fakulty mechatroniky a mezipředmětových inženýrských studií P. Herzoga. Řídící program „Rafaelo“ byl napsán v jazyce C++ a umožňuje ovládání kryostatu, funkčního generátoru a lock-in zesilovače.

Fázově citlivý zesilovač Stanford Research SR-830

Fázově citlivý zesilovač (lock-in) slouží k měření velmi malých harmonických signálů – až v řádu nV. Zesilovače tohoto typu zjišťují signál o dané referenční frekvenci a fázi, umožňují velmi přesná měření signálů překrytých šumem i 1000-krát větším. Šum a signály na jiných frekvencích než referenční jsou potlačeny (odfiltrovány), a proto neovlivňují měření.

Použitý lock-in Stanford Research SR-830 pracuje s frekvencemi v rozsahu 1 mHz až 102 kHz, detekuje efektivní elektrická napětí 2 nV až 1 V. Časovou konstantu lze nastavit od 10 μ s do 30 s pro detekované frekvence $f > 200$ Hz nebo 30 ks pro detekované frekvence $f < 200$ Hz.



Obrázek 19: Fázově citlivý zesilovač Stanford Research SR-830.

Funkční generátor HP 33120A

Tento přístroj slouží ke generování elektrického napětí zvoleného průběhu, frekvence a amplitudy. Amplitudu výstupního elektrického napětí je možné volit v rozsahu 50 mV - 10 V. K výstupnímu signálu lze přidat stejnosměrné předpětí o velikosti maximálně 10 V.[†] Tabulka 3 udává standardní průběhy napětí a frekvenční rozsahy, ve kterých je

* Automatizace řízení experimentů a sběru dat v laboratoři laserové interferometrie - pod vedením RNDr. M.Šulce.

[†] Maximální výstupní napětí je 10 V, použité elektrické předpětí např. 1 V snižuje velikost maximální nastavitelné amplitudy měnicího se elektrického napětí na 9 V.

generátor schopen pracovat. Uživatel si dále může nadefinovat vlastní průběhy, předpřipravené má např. funkce $\sin x / x$, negativní pilu, exponenciální nárůst a pokles. V laboratoři laserové interferometrie se využívají pouze signály tvaru sinus a trojúhelník.

Tvar signálu		Frekvenční rozsah
Sinus		100 μ Hz – 15 MHz
Obdélník		100 μ Hz – 15 MHz
Trojúhelník		100 μ Hz – 100 kHz
Pila		100 μ Hz – 100 kHz
Šum (Gaussovský)		šířka pásma 10 MHz
Uživatelem definovaný	8-8192 bodů	100 μ Hz – 5 MHz
	8193-12287 bodů	100 μ Hz – 2,5 MHz
	12288-16000 bodů	100 μ Hz – 200 kHz

Tabulka 3: Standardní tvary výstupního signálu z generátoru HP 33120A.



Obrázek 20: Funkční generátor HP 33120A.

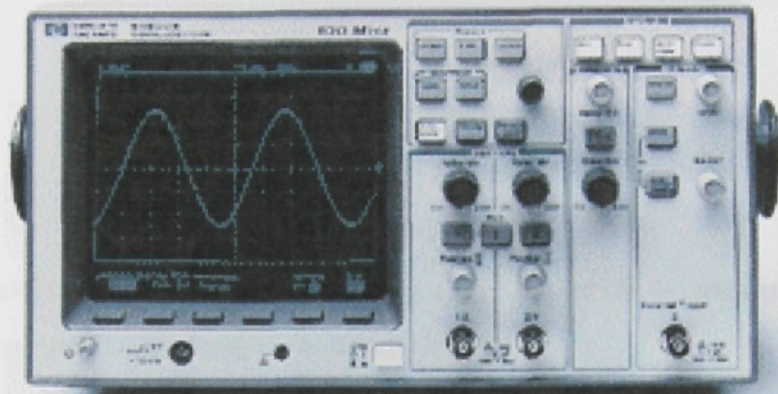
Přístroj také umožňuje 4 typy modulace signálů – AM, FM, FSK a pulsní (Burst Modulation). Další funkce a různá nastavení generátoru HP 33120A – viz. [24].

K ovládání generátoru pomocí počítače PC slouží zabudovaná rozhraní RS-232 a GP-IB.

Digitální osciloskop HP 54600B

Obrázek 21 ukazuje používaný dvoukanálový osciloskop HP 54600B. Kromě grafického zobrazení vstupujícího signálu na obrazovce lze pomocí speciálních funkcí přímo měřit řadu veličin – U_{p-p} , U_{rms} , U_{avg} , ΔU , Δt , f ... Maximální vstupní napětí je 40 V, napětíové

rozsahy jsou 2 mV/dílek, 5 mV/dílek, 10 mV/dílek, 20 mV/dílek, 50 mV/dílek, 100 mV/dílek, 200 mV/dílek, 500 mV/dílek, 1 V/dílek, 2 V/dílek a 5 V/dílek, časová základna je nastavitelná od 2 ns/dílek do 5 s/dílek. Často používané je také ortogonální zobrazení obou vstupujících signálů (režim X-Y, vypnutá časová základna).



Obrázek 21: Digitální osciloskop HP 54600B.

Osciloskop HP 54600B komunikuje s počítačem přes sériové rozhraní RS-232, což komplikuje jeho používání současně s heliovým kryostatem OXFORD. Samostatné ovládání a načítání dat je realizováno přes program *HP BenchLink Scope*.

Piezo-driver P-263 Physik Instrumente

Buzení piezoelektrického aktuátoru je řízeno piezo-driverem P-263 od firmy Physik Instrumente. Jedná se v podstatě o zdroj stejnosměrného napětí až do 1 kV, výstupní proudy do 100 mA. Zdroj obsahuje 3 navzájem nezávislé kanály, které mohou budit různé prvky. Menším nedostatkem je pouze jeden displej, takže je zobrazována pouze hodnota výstupního napětí z jednoho kanálu. Nastavení výstupního napětí je buď manuální (potenciometry na předním panelu přístroje), nebo pomocí vstupu z externího regulátoru. Tento druhý způsob je využíván v automatizovaném experimentu laserové interferometrie (viz. str. 45).

Izotermický a adiabatický piezokoefficient

Při termodynamickém popisu chování látky používáme lineární stavové rovnice. Přitom můžeme vycházet z různých termodynamických potenciálů. Zvolíme-li si Gibbsův potenciál $G=G(\theta, E_j, T_\mu)$,* vypadají lineární stavové rovnice takto:

$$\Delta\sigma = \frac{\rho \cdot c^{E,T}}{\theta} \cdot \Delta\theta + p_j^T \cdot E_j + \alpha_\mu^E \cdot T_\mu \quad (38)$$

$$D_i = p_i^T \cdot \Delta\theta + \varepsilon_{ij}^{\theta,T} \cdot E_j + d_{i\mu}^\theta \cdot T_\mu \quad (39)$$

$$S_\lambda = \alpha_\lambda^E \cdot \Delta\theta + d_{j\lambda}^\theta \cdot E_j + s_{\lambda\mu}^{\theta,E} \cdot T_\mu \quad (40)$$

Použijeme-li k popisu jiný termodynamický potenciál – entalpii $H=H(\sigma, E_j, T_\mu)$ – dostaneme obdobnou sadu lineárních stavových rovnic:

$$\Delta\theta = \frac{\theta}{\rho \cdot c^{E,T}} \cdot \Delta\sigma + \frac{\theta}{\rho \cdot c^{E,T}} \cdot p_j^T \cdot E_j + \frac{\theta}{\rho \cdot c^{E,T}} \cdot \alpha_\mu^E \cdot T_\mu \quad (41)$$

$$D_i = \frac{\theta}{\rho \cdot c^{E,T}} \cdot p_i^T \cdot \Delta\sigma + \varepsilon_{ij}^{\sigma,T} \cdot E_j + d_{i\mu}^\sigma \cdot T_\mu \quad (42)$$

$$S_\lambda = \frac{\theta}{\rho \cdot c^{E,T}} \cdot \alpha_\lambda^E \cdot \Delta\sigma + d_{j\lambda}^\sigma \cdot E_j + s_{\lambda\mu}^{\sigma,E} \cdot T_\mu \quad (43)$$

Jednotlivé členy jsou:

$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_{E,T}$	entropie
$D_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial E_i} \right)_{\theta,T}$	elektrická indukce
$S_\lambda = - \left(\frac{\partial G}{\partial T_\lambda} \right)_{\theta,E}$	elastická deformace
$\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{D,S}$	termodynamická teplota*
$E_i = \left(\frac{\partial U}{\partial D_i} \right)_{\sigma,S}$	intenzita elektrického pole
$T_\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial S_\mu} \right)_{\sigma,D}$	elastické napětí

* Z důvodu lepší přehlednosti je v této kapitole termodynamická teplota značena symbolem θ - aby byla lépe odlišena od symbolu T_λ pro elastické napětí.

$$c^{E,T} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \right)_{E,T} \cdot \frac{\theta}{\rho} \quad \text{měrná tepelná kapacita}$$

$$p_i^T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E_i} \right)_{\theta,T} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial \theta} \right)_{E,T} \quad \text{pyroelektrický koeficient}$$

$$\alpha_\lambda^E = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_\mu} \right)_{\theta,E} = \left(\frac{\partial S_\lambda}{\partial \theta} \right)_{E,T} \quad \text{teplotní roztažnost}$$

$$\epsilon_{ik}^{\theta,T} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_k} \right)_{\theta,T} \quad \text{permitivita}$$

$$s_{\lambda\mu}^{\theta,E} = \left(\frac{\partial S_\lambda}{\partial T_\mu} \right)_{\theta,E} \quad \text{elastický koeficient}$$

$$d_{i\mu}^\theta = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_\mu} \right)_{\theta,E} \quad \text{piezoelektrický koeficient (přímý jev)}$$

$$d_{k\lambda}^\theta = \left(\frac{\partial S_\lambda}{\partial E_k} \right)_{\theta,T} \quad \text{piezoelektrický koeficient (inverzní jev)}$$

Srovnáním rovnic (39) a (42) dostaneme po jednoduchých matematických úpravách:

$$(d_{i\mu}^\theta - d_{i\mu}^\sigma) \cdot T_\mu = \frac{\theta}{\rho \cdot c^{E,T}} \cdot p_i^T \cdot \Delta \sigma + (\epsilon_{ij}^{\sigma,T} - \epsilon_{ij}^{\theta,T}) \cdot E_j - p_i^T \cdot \Delta \theta, \quad (44)$$

kam dosadíme ze vztahu (38) za $\Delta \sigma$:

$$(d_{i\mu}^\theta - d_{i\mu}^\sigma) T_\mu = \frac{\theta}{\rho \cdot c^{E,T}} p_i^T \left(\frac{\rho \cdot c^{E,T}}{\theta} \Delta \theta + p_j^T E_j + \alpha_\mu^E T_\mu \right) + (\epsilon_{ij}^{\sigma,T} - \epsilon_{ij}^{\theta,T}) E_j - p_i^T \Delta \theta \quad (45)$$

Po upravení pak máme vztah:

$$(d_{i\mu}^\theta - d_{i\mu}^\sigma) T_\mu = \frac{\theta}{\rho \cdot c^{E,T}} p_i^T \alpha_\mu^E T_\mu + \left(\frac{\theta}{\rho \cdot c^{E,T}} p_i^T p_j^T + \epsilon_{ij}^{\sigma,T} - \epsilon_{ij}^{\theta,T} \right) E_j \quad (46)$$

Je zřejmé, že pro rozdíl mezi izotermickým a adiabatickým piezokoefficientem bude potom platit:

$$d_{i\mu}^\theta - d_{i\mu}^\sigma = \frac{\theta}{\rho \cdot c^{E,T}} p_i^T \alpha_\mu^E. \quad (47)$$

Rozdíl mezi izotermickým a adiabatickým piezokoefficientem závisí tedy při dané teplotě na tepelné kapacitě, pyroelektrickém koeficientu a na koeficientu délkové roztažnosti.

Hodnotu rozdílu mezi izotermickým a adiabatickým piezokoefficientem by bylo teoreticky možné stanovit změřením obou piezokoefficientů metodou laserové interferometrie. Pro uskutečnění tohoto experimentu je rozhodující, jak velké hodnoty vlastně mají být určeny.

Na základě údajů z tabulek (např. Landolt-Börnstein) můžeme provést výpočet očekávaných hodnot při vybraných teplotách pro nám dostupné materiály – viz následující tabulky.

Materiál	θ [K]	ρ [kg/m ³]	c [J/kg.K]	p_i [C/K.m ²]	α_μ [K ⁻¹]
TGS $i=2, \mu=2$	296	$1,69 \cdot 10^3$	$1,28 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	321		$1,52 \cdot 10^3$	$32 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
KDP $i=3, \mu=6$	120	$2,338 \cdot 10^3$	$8,82 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
LiNbO₃ $i=3, \mu=3$ $i=3, \mu=1$	293	$4,629 \cdot 10^3$	$6,30 \cdot 10^2$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$
					$14,8 \cdot 10^{-6}$
PZT-5A $i=3, \mu=3$ $i=3, \mu=1$	303	$7,7 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$
					$1,4 \cdot 10^{-6}$

Tabulka 4: Materiálové konstanty potřebné pro výpočet rozdílu mezi izotermickým a adiabatickým piezokoefficientem pro různé materiály.

Je patrné, že hodnota rozdílu obou piezokoefficientů je většinou velmi malá. Nadějně vypadají pouze koeficienty d_{33} u LiNbO₃ a d_{22} u TGS při pokojové teplotě. Z analýzy přesnosti měření jednotlivých piezokoefficientů pomocí laserové interferometrie vyplývá, že relativní chyba změřeného piezokoefficientu je nejméně 5 % (5-10 % v závislosti na podmínkách experimentu). Budeme-li tedy touto metodou stanovovat rozdíl mezi izotermickým a adiabatickým piezokoefficientem a chceme-li mít relativní chybu výsledku menší než 20 %, musí být velikost $|(d_{i\mu}^\theta - d_{i\mu}^\sigma) / d_{i\mu}|$ větší než 40 %. Při hodnotách $|(d_{i\mu}^\theta - d_{i\mu}^\sigma) / d_{i\mu}|$ kolem 20 % by byla relativní chyba měření větší než 45 %.

Materiál	θ [K]	$ d_{i\mu} $ [pC/N]	$ d^{\theta}_{i\mu}-d^{\sigma}_{i\mu} $ [pC/N]	$ (d^{\theta}_{i\mu}-d^{\sigma}_{i\mu})/d_{i\mu} $
TGS $i=2, \mu=2$	296	32,7	9	27 %
	321	625	28	4 %
KDP $i=3, \mu=6$	120	1470	0,4	0,03 %
LiNbO ₃ $i=3, \mu=3$ $i=3, \mu=1$	293	16,2	0,03	0,2 %
		0,86	0,1	12 %
PZT-5A $i=3, \mu=3$ $i=3, \mu=1$	303	374	0,07	0,02 %
		171	0,03	0,02 %

Tabulka 5: Rozdíl mezi izotermickým a adiabatickým piezokoefficientem u vybraných materiálu.

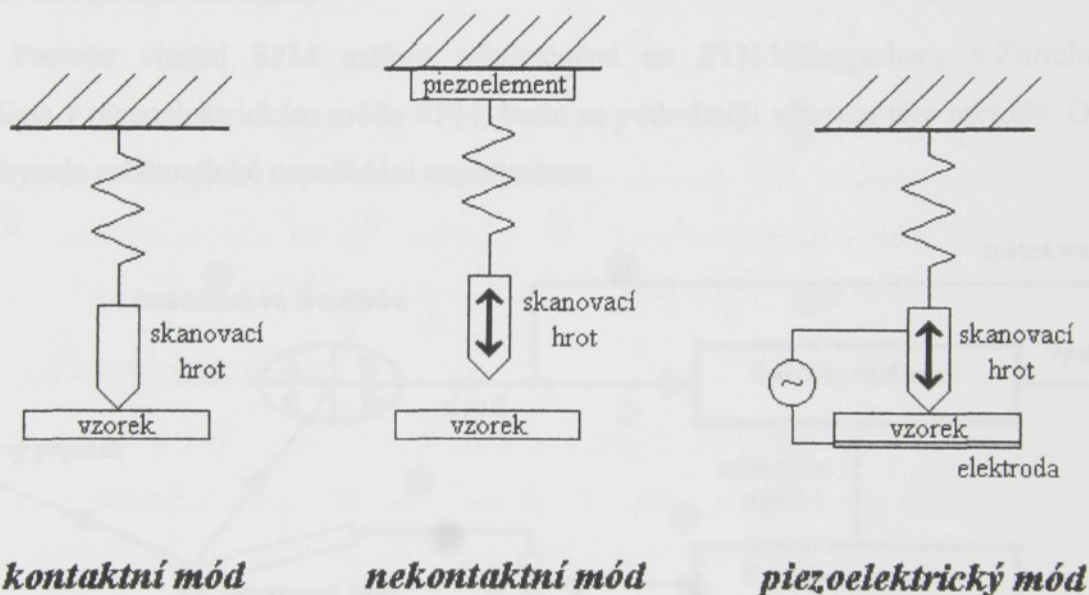
Protože očekávaná hodnota relativního rozdílu mezi izotermickým a adiabatickým piezokoefficientem je pro dostupné materiály ve většině případů malá, *není tedy interferometrická metoda pro změření rozdílu mezi izotermickým a adiabatickým piezokoefficientem vhodná.*

Scanning Force Microscopy (SFM)

Módy SFM

Jednou z metod využívaných při studiu doménových vlastností ferroelektrických látek je SFM (Scanning Force Microscopy)*. Tato metoda umožňuje analyzovat lokální topografii povrchu a zároveň doménovou strukturu zkoumaného vzorku. V závislosti na použitém módu SFM lze získat celou řadu informací týkajících se přímo povrchu či tenké povrchové vrstvy vzorku.

SFM je založena na vzájemné interakci mezi skanovacím hrotem a vzorkem. Obrázek 22 schematicky znázorňuje uspořádání při různých módech SFM.^[6]



Obrázek 22 : Schématické znázornění různých módů SFM.

Kontaktní mód SFM rozlišuje feroelektrické domény na základě různého tření mezi skanovacím hrotem a povrchem vzorku. Nevýhodou tohoto módu SFM je, že změny v detekovaném signálu způsobuje jak průchod rozhraním mezi feroelektrickými doménami tak skutečná topografie povrchu vzorku.^[7]

Při *nekontaktním módu SFM* vykonává skanovací hrot navíc nad povrchem vzorku kmitavý pohyb. Kmitání kolmé k povrchu vzorku umožňuje přídavný piezoelement. Tento kmitavý pohyb je odlišně ovlivňován ve feroelektrických doménách s různým směrem

* Pro tuto metodu jsem nenašla český ekvivalent anglického názvu. V české literatuře se běžně používá zkratka SFM.

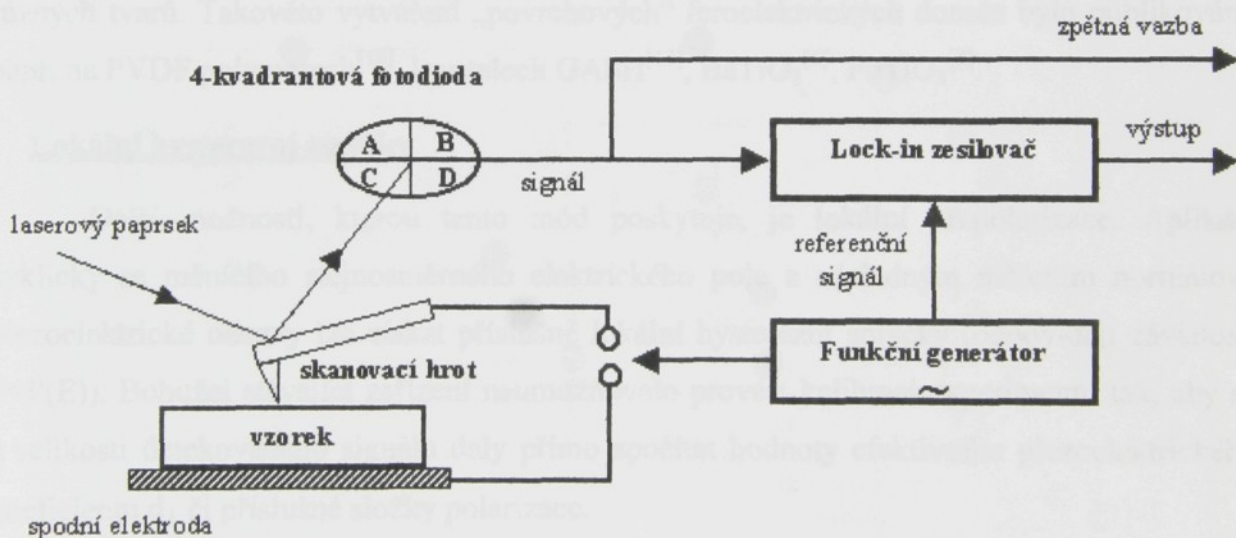
polarizace. Nekontaktní mód SFM je ale použitelný pouze pro rozlišení domén, v nichž směr polarizace je kolmý k povrchu vzorku.

Podobně jako u kontaktního módu je i při *piezoelektrickém módu SFM* skanovací hrot v těsném kontaktu s povrchem zkoumaného vzorku. Mezi vodivý skanovací hrot a elektrodu na spodní straně vzorku je přivedeno střídavé elektrické napětí, které díky nepřímému piezoelektrickému jevu způsobuje harmonické kmitání feroelektrického vzorku. Detekováním tohoto pohybu lze rozlišit domény s různou velikostí či znaménkem efektivního piezoelektrického koeficientu (viz dále).

Výzkum vlastností feroelektrických látek pomocí různých módů SFM byl prováděn např. na materiálech PbTiO_3 , BaTiO_3 , TGS.^{[6]-[11]}

Piezoelektrický mód SFM

Protože vlastní SFM měření uskutečněná na ETH Höhgerberg v Zürichu byla prováděna v piezoelektrickém módu SFM, budu se podrobněji věnovat této metodě. Obrázek 23 zachycuje schématické uspořádání experimentu.



Obrázek 23: Uspořádání SFM experimentu v piezoelektrickém módu.

Mezi vodivý skanovací hrot a elektrodu na spodní straně vzorku je přivedeno střídavé elektrické napětí $U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t)$, použitá frekvence byla 20 kHz, amplituda se měnila v rozsahu 1-10 V. Zpětná vazba zajišťuje konstantní přitlačnou sílu na skanovací hrot. Díky nepřímému piezoelektrickému jevu vyvolává přivedené střídavé elektrické napětí harmonické změny tloušťky vzorku úměrné efektivnímu piezoelektrickému koeficientu ve směru tloušťky vzorku $d_{\perp}$ a zároveň podélně střížné kmitání úměrné efektivnímu piezoelektrickému

koeficientu $d_{\parallel 1}$ (resp. $d_{\parallel 2}$) – viz Obrázek 47. Výsledný pohyb skanovacího hrotu je snímán 4-kvadrantovou fotodiodou a signál je analyzován lock-in zesilovačem. Takto lze pomocí speciálního softwaru kromě vlastní topografie povrchu vzorku rozlišit také různé feroelektrické domény lišící se velikostí či směrem polarizace (resp. velikostí či znaménkem efektivních piezoelektrických koeficientů). Odpovídající efektivní piezoelektrické koeficienty $d_{\perp}$, $d_{\parallel 1}$, $d_{\parallel 2}$ mohou být vyjádřeny pomocí základních krystalografických piezoelektrických koeficientů $d_{i\lambda}$ ($i=1-3$, $\lambda=1-6$).

Pozorování v piezoelektrickém módu SFM byla publikována na různých materiálech, např. PbTiO_3 ,^[8] BaTiO_3 ^{[6], [9]} a TGS^[9].

Lokální vytváření feroelektrických domén

Kromě pasivního pozorování doménové struktury umožňuje SFM v kontaktním módu lokální vytváření domén. Jestliže je mezi vodivý hrot a elektrodu na spodní straně vzorku přivedeno stejnosměrné elektrické napětí, dochází k lokální polarizaci vzorku silně nehomogenním elektrickým polem. Pohybuje-li se zároveň hrot, můžeme vytvářet domény různých tvarů. Takovéto vytváření „povrchových“ feroelektrických domén bylo publikováno např. na PVDF polymerech^[12], krystalech GASH^[13], BaTiO_3 ^[6], PbTiO_3 ^[8].

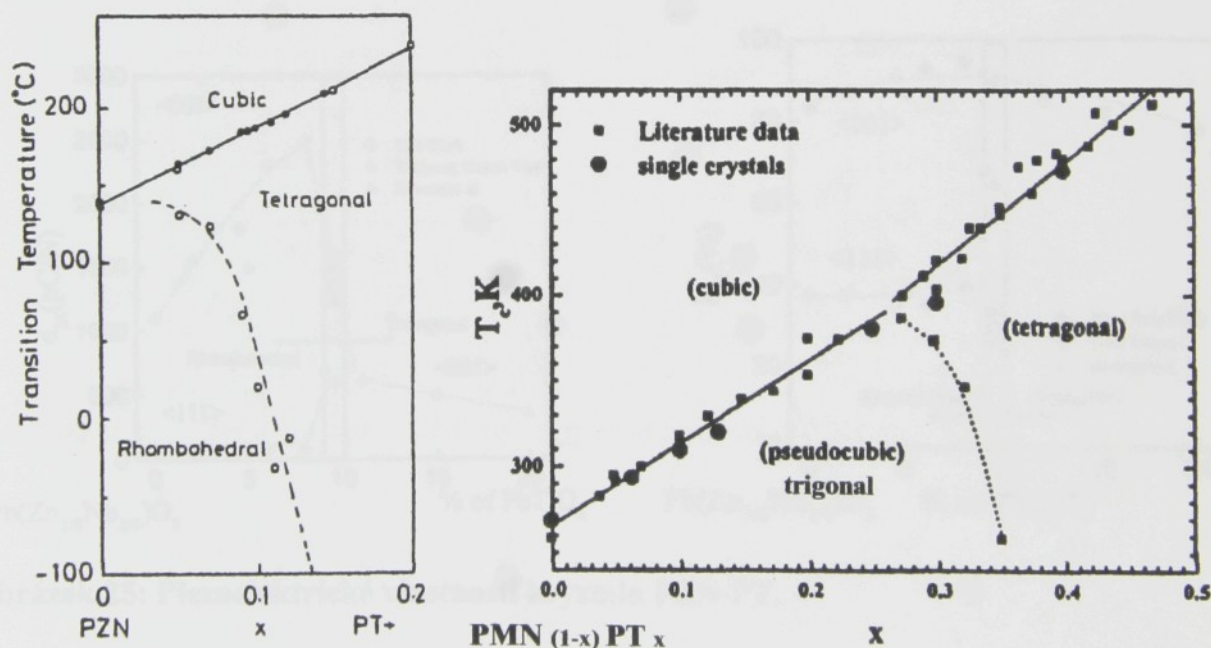
Lokální hysterezní smyčky

Další možností, kterou tento mód poskytuje, je lokální přepolarizace. Aplikací cyklicky se měnícího stejnosměrného elektrického pole a následným měřením normálové piezoelektrické odezvy lze získat příslušné lokální hysterezní smyčky (odpovídají závislosti $P=P(E)$). Bohužel stávající zařízení neumožňovalo provést kalibraci experimentu tak, aby se z velikosti detekovaného signálu daly přímo spočítat hodnoty efektivního piezoelektrického koeficientu $d_{\perp}$ či příslušné složky polarizace.

Silně piezoelektrické krystaly PZN-PT a PMN-PT

Charakteristika materiálových vlastností krystalů PZN-PT a PMN-PT

Základními složkami tuhých roztoků PZN-PT a PMN-PT jsou materiály $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (tj. PZN), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (tj. PMN) a PbTiO_3 (tj. PT). Krystaly čistého PMN byly a stále jsou zkoumány na celé řadě světových pracovišť jako modelový materiál s relaxorovým chováním. Již na počátku 80. let byly studovány krystaly tuhých roztoků PZN-PT, ale hlubší výzkum byl komplikován obtížemi při pěstování dostatečně velkých kvalitních krystalů.^[25] Tento nedostatek se podařilo vyřešit až v polovině 90. let.^{[15], [26]-[28]} Krystaly se pěstují Bridgemanovou metodou a je možné je připravovat v dostatečné velikosti i pro rezonanční měření v širokém oboru koncentrací PT. V současnosti jsou tyto materiály intenzivně zkoumány v řadě laboratoří, atraktivní se jeví také pro komerční firmy (např. Toshiba).^{[29], [30]}

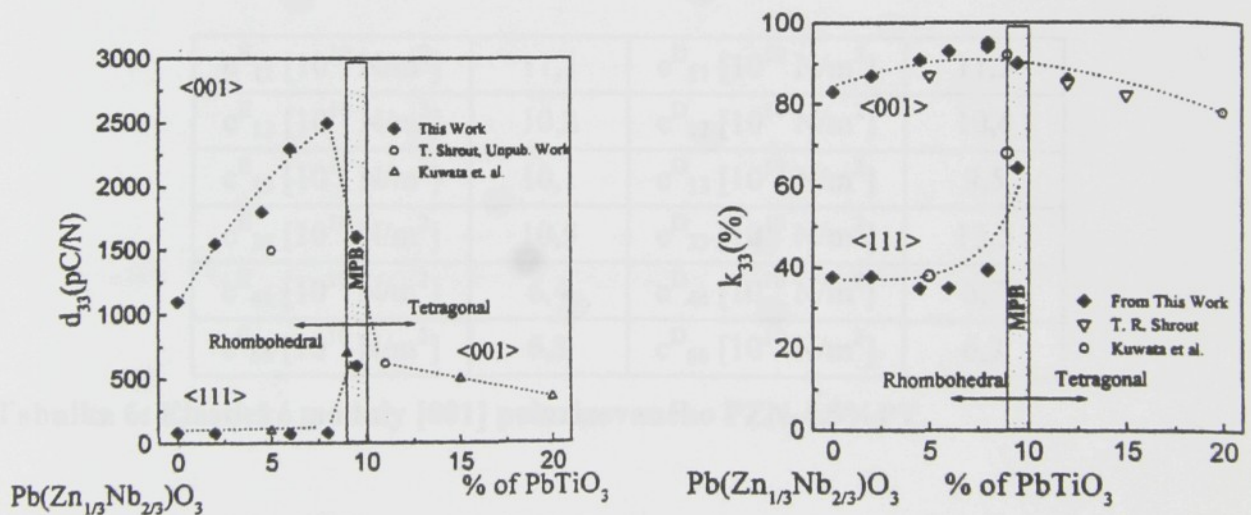


Obrázek 24: Fázové diagramy pro PZN-PT (vlevo) a PMN-PT (vpravo).

Čisté PZN i PMN jsou feroelektrika, za pokojové teploty mají trigonální perovskitovou strukturu ($3m$). PT má za pokojové teploty tetragonální perovskitovou strukturu ($4mm$). Všechny tyto složky procházejí při Curieově teplotě fázovým přechodem do paraelektrické kubické fáze ($m\bar{3}m$). U obou roztoků (PZN-PT i PMN-PT) existuje morfotropní fázová hranice mezi trigonální a tetragonální fází, která se nachází v oblasti

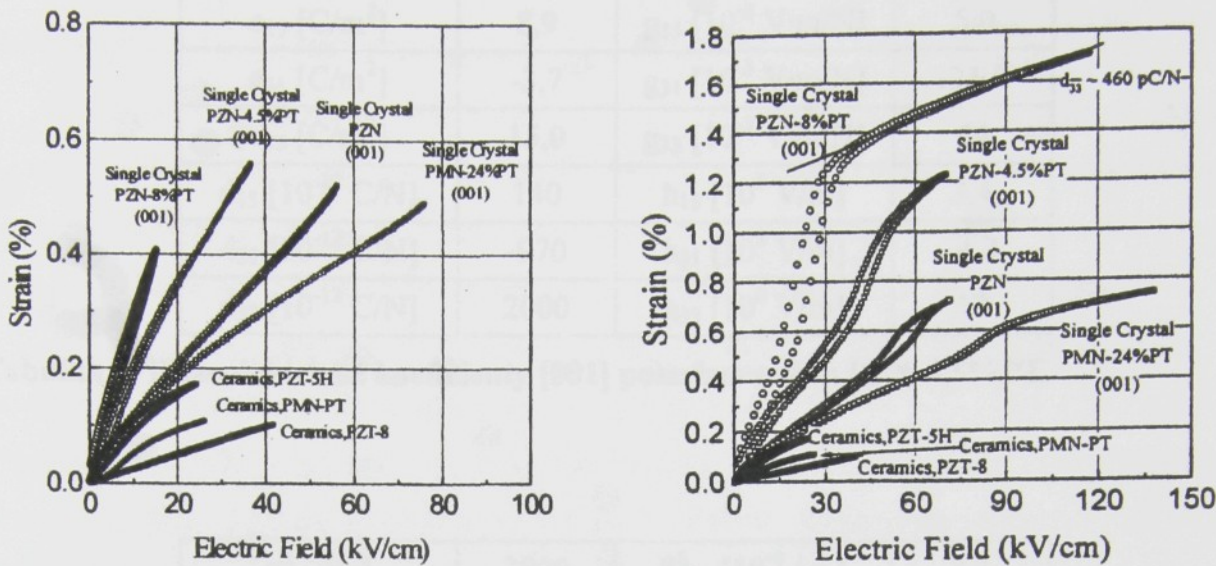
v technice využitelných teplot. Pro PZN-PT je tato hranice v rozmezí koncentrací PT 8-10%, pro PMN-PT 33-35%. Obrázek 24 zachycuje fázové diagramy těchto tuhých roztoků převzaté z literatury.^{[31], [32]}

Vzorky krystalů PZN-PT (PMN-PT) mají obvykle tvar destiček polarizovaných v některém z možných směrů spontánní polarizace (pro symetrii $3m$ viz. str. 75). Vzorky se obvykle polarizují silným elektrickým polem (4 kV/mm) při pokojové teplotě nebo slabším elektrickým polem (1 kV/mm) při teplotě nad Curieovou teplotou s následným pozvolným ochlazováním na pokojovou teplotu. Ukázalo se ale výhodné polarizovat krystaly v trigonální fázi ve směru $\{100\}$, přestože se nejedná o směr ani jedné ze spontánních polarizací (viz. str. 74) a nelze tedy dosáhnout monodoménového stavu. Takto polarizované vzorky mají velmi stabilní feroelektrické vlastnosti a extrémně velké piezoelektrické koeficienty. Piezoelektrický koeficient ve směru $[001]$ dosahuje hodnot několikanásobně větších ($d_{[001]} \sim 2000$ pC/N) než nejlepší PZT keramika ($d_{33} \sim 500$ pC/N). Také koeficient elektromechanické vazby dosahuje extrémních hodnot ($k_{[001]} \sim 90\%$), což je přibližně o 20% více než u keramiky.^{[15], [33]}



Obrázek 25: Piezoelektrické vlastnosti krystalu PZN-PT.

Z hlediska praktického využití jsou zajímavé i vysoké hodnoty mechanických deformací, kterých je možné dosáhnout již při aplikaci elektrického pole poměrně nízké intenzity (ve srovnání s keramikou) - Obrázek 26.^{[34], [35]} Krystaly mají díky svým vlastnostem dobrou perspektivu v praktických aplikacích – ultrazvukové převodníky, aktuátory...



Obrázek 26: Mechanické deformace v závislosti na vnějším elektrickém poli pro různé materiály.

Následující tabulky popisují kompletní sadu materiálových vlastností pro krystal PZN-4,5%PT polarizovaný ve směru [001]. Hodnoty byly převzaty z literatury.^{[36]-[43]}

$c_{11}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	11,1	$c_{11}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	11,3
$c_{12}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	10,2	$c_{12}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	10,4
$c_{13}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	10,1	$c_{13}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	9,5
$c_{33}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	10,5	$c_{33}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	13,5
$c_{44}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	6,4	$c_{44}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	6,7
$c_{66}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	6,3	$c_{66}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	6,3

Tabulka 6: Elastické moduly [001] polarizovaného PZN-4,5%PT.

$s_{11}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	82.0	$s_{11}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	61.5
$s_{12}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	-28.5	$s_{12}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	-49.0
$s_{13}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	-51.0	$s_{13}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	-9.0
$s_{33}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	108	$s_{33}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	20.6
$s_{44}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	15.6	$s_{44}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	14.9
$s_{66}^E [10^{10} \text{ N/m}^2]$	15.9	$s_{66}^D [10^{10} \text{ N/m}^2]$	15.9

Tabulka 7: Elastické konstanty [001] polarizovaného PZN-4,5%PT.

$e_{15} \text{ [C/m}^2\text{]}$	8,9	$g_{15} [10^{-3} \text{ V}\cdot\text{m/N}]$	5,0
$e_{31} \text{ [C/m}^2\text{]}$	-3,7	$g_{31} [10^{-3} \text{ V}\cdot\text{m/N}]$	-21,0
$e_{33} \text{ [C/m}^2\text{]}$	15,0	$g_{33} [10^{-3} \text{ V}\cdot\text{m/N}]$	44
$d_{15} [10^{-12} \text{ C/N}]$	140	$h_{15} [10^8 \text{ V/m}]$	3,4
$d_{31} [10^{-12} \text{ C/N}]$	-970	$h_{31} [10^8 \text{ V/m}]$	-4,3
$d_{33} [10^{-12} \text{ C/N}]$	2000	$h_{33} [10^8 \text{ V/m}]$	17

Tabulka 8: Piezoelektrické koeficienty [001] polarizovaného PZN-4,5%PT.

$\epsilon_{11}^S [\epsilon_0]$	3000	$\beta_{11}^S [10^{-4} / \epsilon_0]$	3,4
$\epsilon_{33}^S [\epsilon_0]$	1000	$\beta_{33}^S [10^{-4} / \epsilon_0]$	10,0
$\epsilon_{11}^T [\epsilon_0]$	3100	$\beta_{11}^T [10^{-4} / \epsilon_0]$	3,2
$\epsilon_{33}^T [\epsilon_0]$	5200	$\beta_{33}^T [10^{-4} / \epsilon_0]$	1,9

Tabulka 9: Dielektrické vlastnosti [001] polarizovaného PZN-4,5%PT.

k_{15}	0,23
k_{31}	0,50
k_{33}	0,91
k_t	0,50

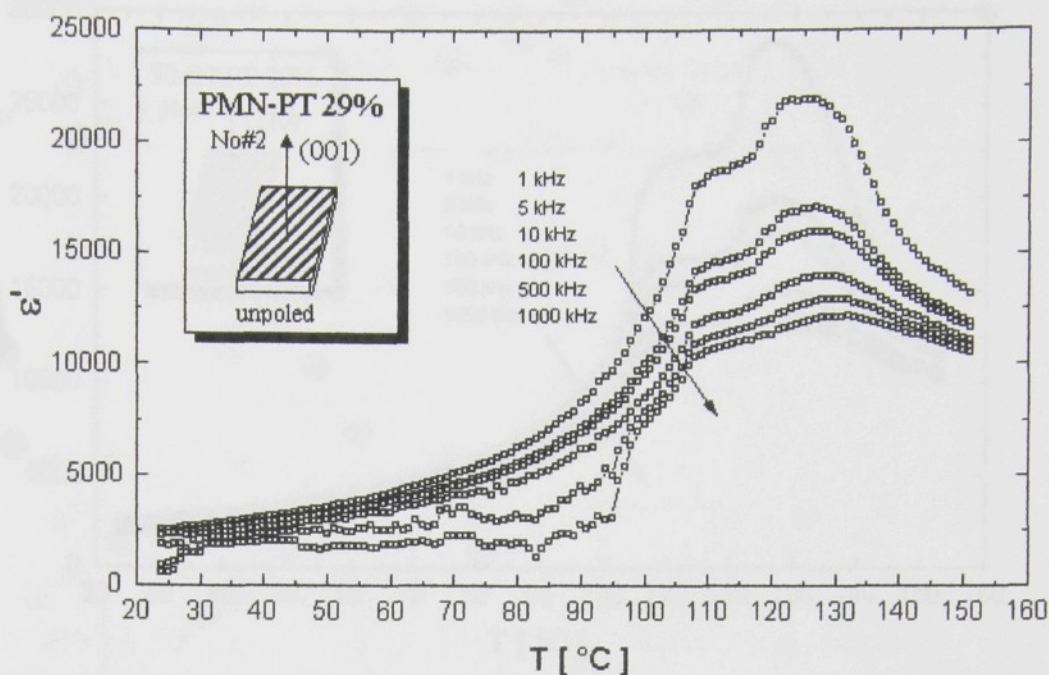
Tabulka 10: Koeficienty elektromechanické vazby [001] polarizovaného PZN-4,5%PT.

Měření dielektrické permitivity PZN-PT a PMN-PT

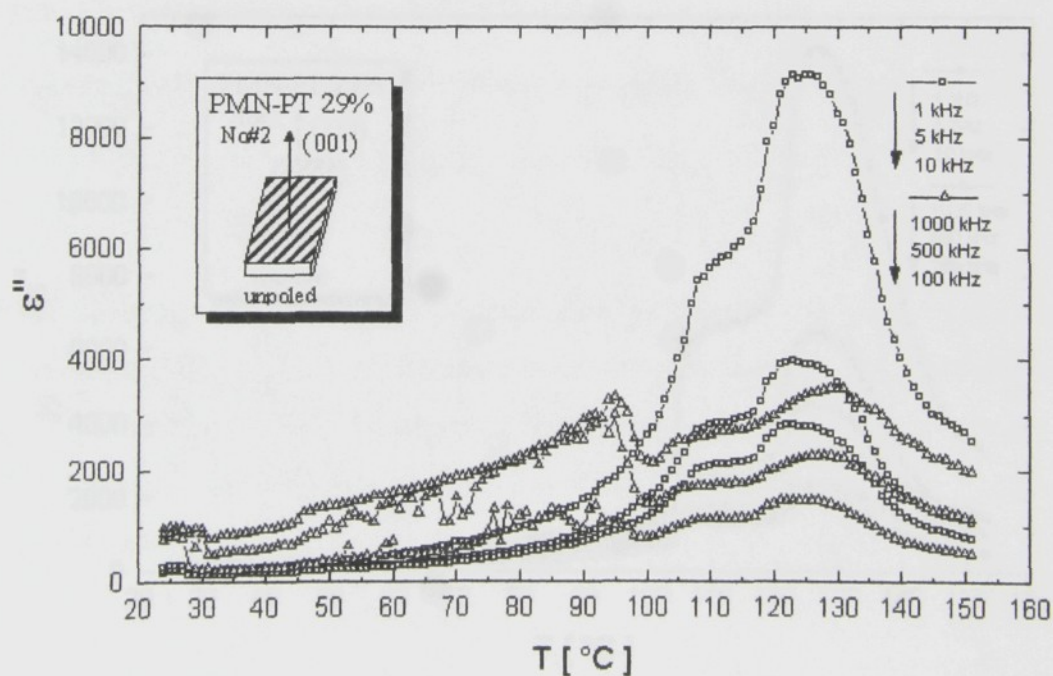
V Piezoelektrické laboratoři na KFY TUL jsem provedla základní měření dielektrických vlastností těchto materiálů. Měření byly polarizované i nepolarizované vzorky v orientacích (001) a (110). Destičky přibližně čtvercového tvaru (rozměry $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$) byly leštěny a na největších plochách vzorků byly nanесeny stříbrnou pastou elektrody.

Vzorky byly umístěny v komůrce pro měření dielektrických vlastností (viz. str. 15) naplněné silikonovým olejem, která byla připojena k analyzátoru HP4192A (viz. str. 14). Teplota se měnila v rozmezí od pokojové teploty do 150°C . Měřena byla komplexní permitivita jako funkce frekvence – $100 \text{ Hz} \div 1 \text{ MHz}$. Amplituda použitého střídavého elektrického napětí byla 1 V.

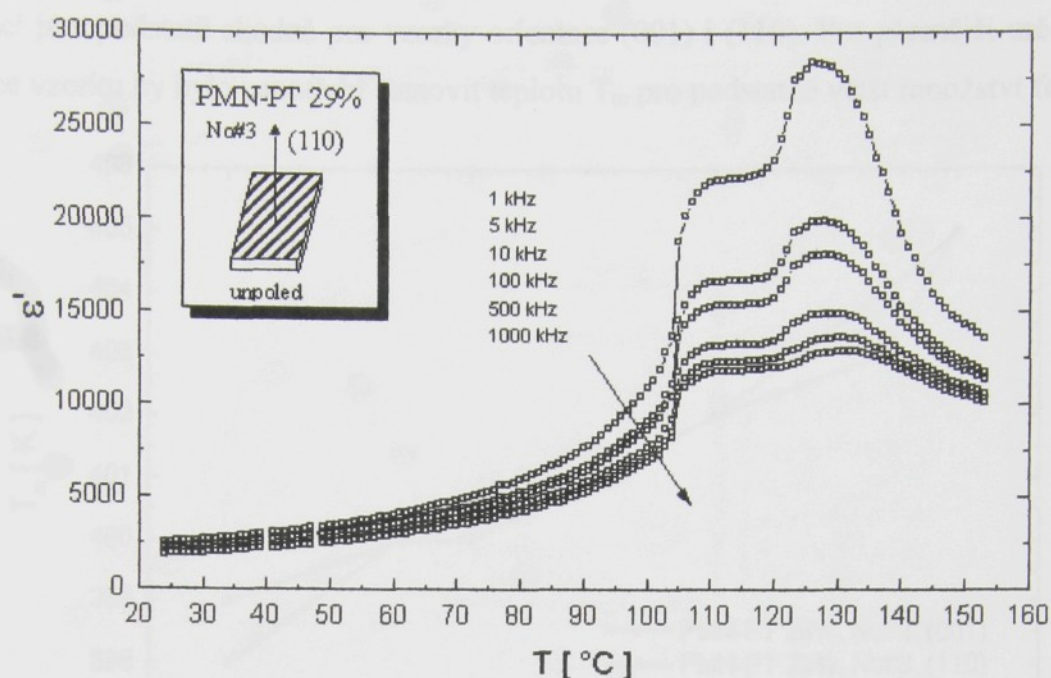
Získané závislosti jsou zachyceny na následujících obrázcích. U vzorků PMN-29%PT postačuje nejvyšší dosažitelná teplota 150°C k fázovému přechodu z fáze tetragonální do fáze kubické. Tomu odpovídají tvary získaných teplotních závislostí dielektrické permitivity. U obou typů orientace vzorků je jasně patrné relaxační chování, jak je vidět z teplotní závislosti reálné i imaginární části dielektrické permitivity. Chemické složení vzorků je blízké k morfotropní fázové hranici, proto by měl při zvyšování teploty nastat také fázový přechod z trigonální fáze do fáze tetragonální. Takové chování skutečně pozorujeme. Nelze ale stanovit přesnou teplotu tohoto fázového přechodu, protože tvar teplotních závislostí dielektrické permitivity je silně ovlivněn závislostí na frekvenci a multidoménovými efekty. Další komplikace přináší i možnost koexistence oblastí s různou symetrií při téže teplotě.^[44] Bez možnosti pozorování doménové struktury proto není možné určit přesně teplotu, kdy celý vzorek přejde z fáze trigonální do fáze tetragonální.



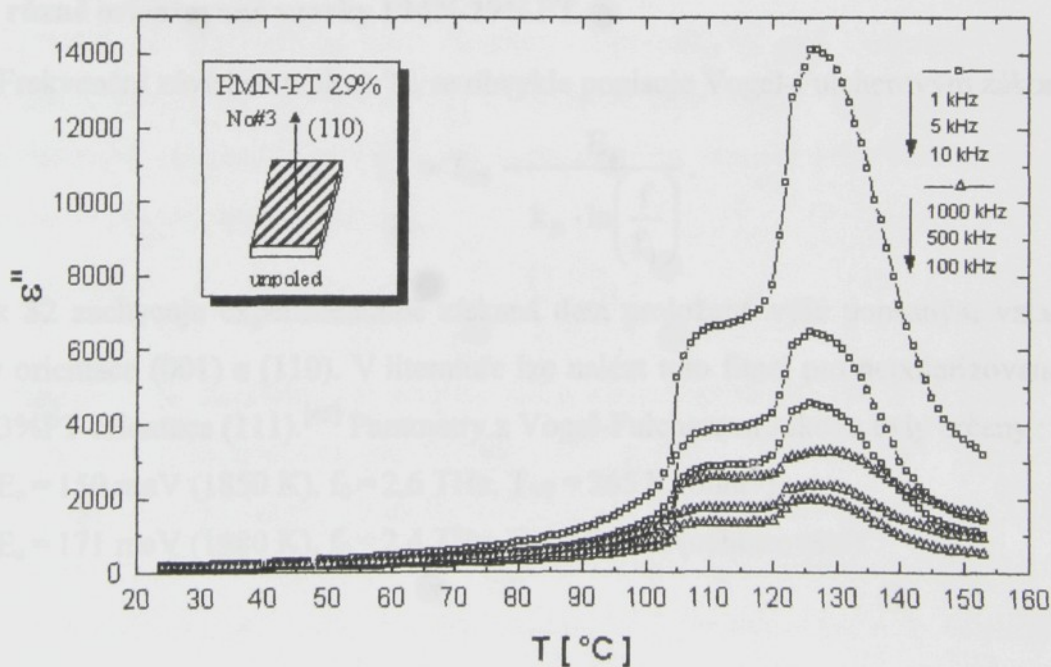
Obrázek 27: Reálná část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PMN-29%PT orientace (001).



Obrázek 28: Imaginární část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PMN-29%PT orientace (001).



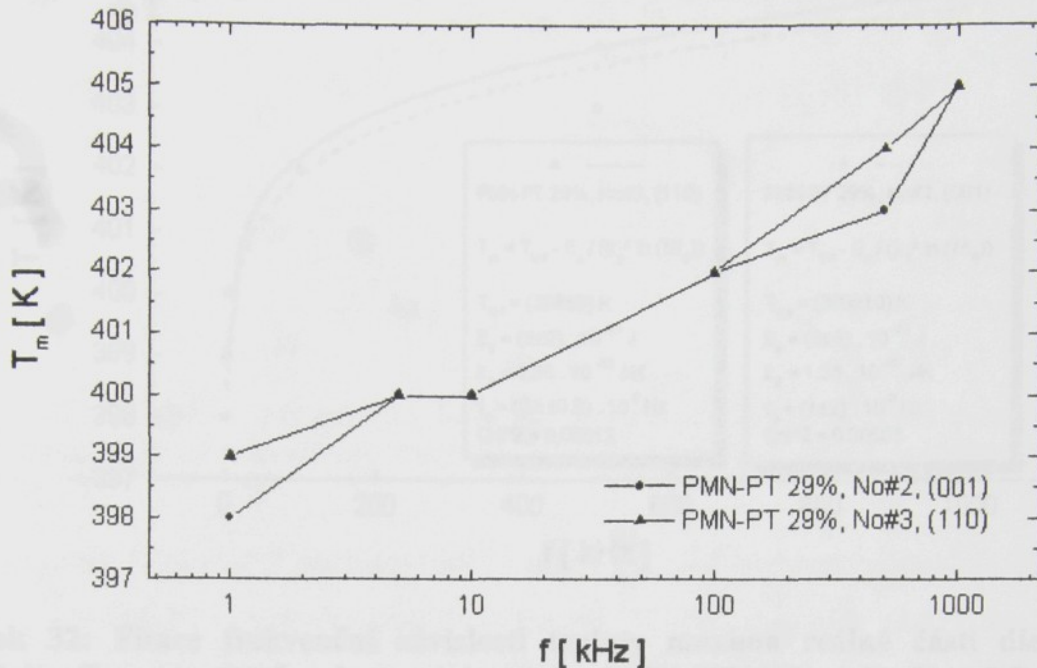
Obrázek 29: Reálná část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PMN-29%PT orientace (110).



Obrázek 30: Imaginární část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PMN-29%PT orientace (110).

Obrázek 31 ukazuje závislost teploty T_m odpovídající maximu reálné části dielektrické permitivity (a tedy teplotu fázového přechodu z tetragonální fáze do fáze kubické) na frekvenci. Porovnání této závislosti pro obě zkoumané orientace vzorků je problematické vzhledem k malému počtu naměřených dat. Můžeme usuzovat, že závislost teploty T_m na

frekvenci je v podstatě shodná pro vzorky orientace (001) i (110). Pro přesnější určení vlivu orientace vzorku by bylo zapotřebí stanovit teplotu T_m pro podstatně větší množství frekvencí.



Obrázek 31: Frekvenční závislost teploty maxima reálné části dielektrické permitivity T_m pro různě orientované vzorky PMN-29%PT.

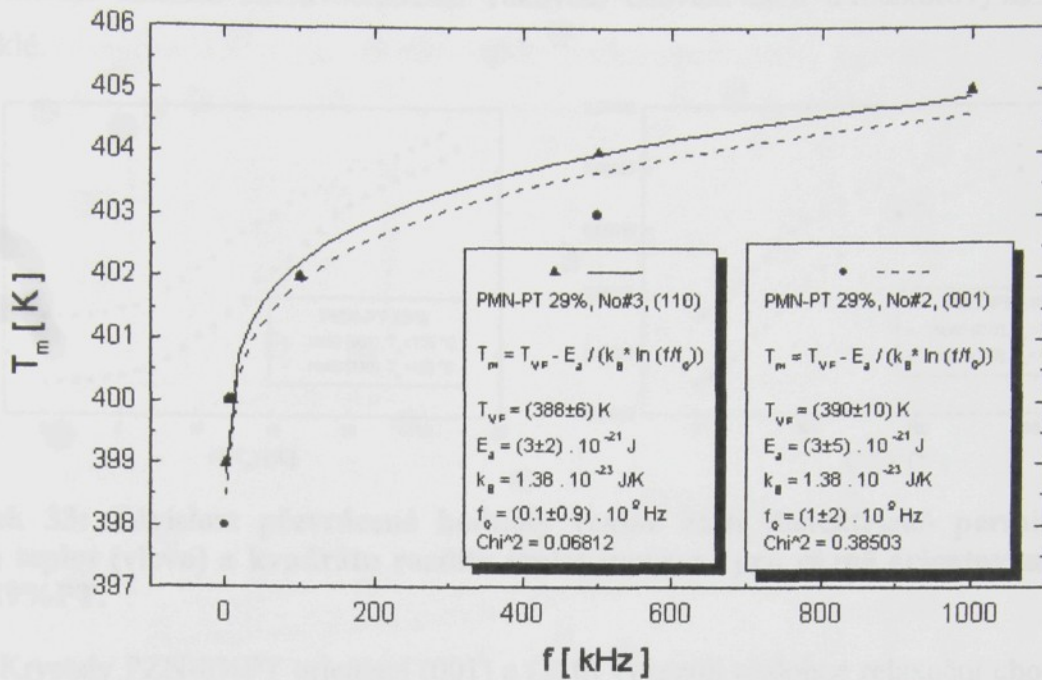
Frekvenční závislost teploty T_m se obvykle popisuje Vogel-Fulcherovým zákonem:

$$T_m = T_{VF} - \frac{E_a}{k_B \cdot \ln\left(\frac{f}{f_0}\right)}. \quad (48)$$

Obrázek 32 zachycuje experimentálně získaná data proložená výše popsáním vztahem pro krystaly orientace (001) a (110). V literatuře lze nalézt tuto fitaci pro nepolarizované vzorky PMN-33%PT orientace (111).^[45] Parametry z Vogel-Fulcherova zákona byly určeny : ^[45]

$$E_a = 159 \text{ meV (1850 K)}, f_0 = 2,6 \text{ THz}, T_{VF} = 265 \text{ K (ohřev)}$$

$$E_a = 171 \text{ meV (1980 K)}, f_0 = 2,4 \text{ THz}, T_{VF} = 255 \text{ K (ochlazování)}.$$



Obrázek 32: Fitace frekvenční závislosti teploty maxima reálné části dielektrické permitivity T_m pro různě orientované vzorky PMN-29%PT podle Vogel-Fulcherova zákona.

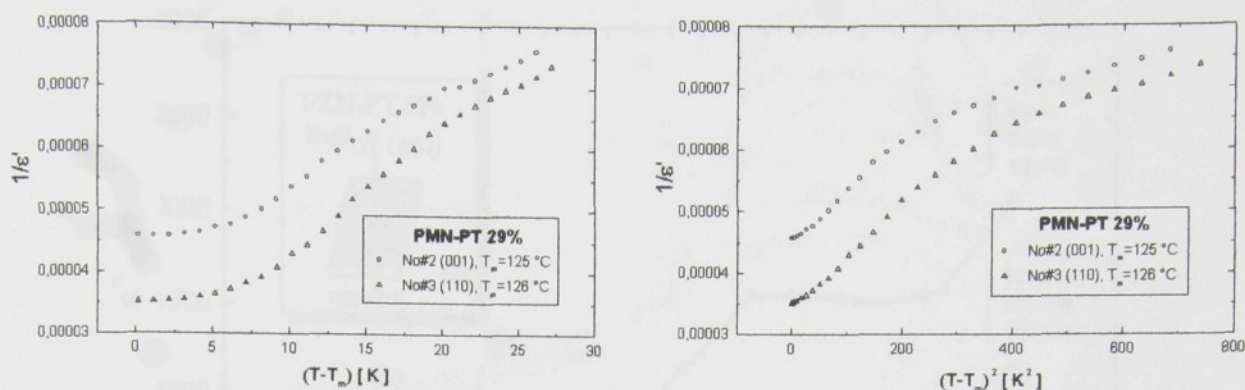
Teplotní závislost reálné části dielektrické permitivity nad Curieovou teplotou (tj. v paraelektrické fázi) by na rozdíl od normálních feroelektrik, která se řídí lineárním Curie-Weissovým zákonem $\epsilon^{-1} = (T - T_C)/C$, měla splňovat Smolenského rovnici (kvadratický Curie-Weissův zákon) pro relaxory:^[26]

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{(T - T_m)^2}{2 \cdot \epsilon_m \cdot \delta^2}, \quad (49)$$

kde koeficient δ je koeficient popisující šířku statistického rozdělení Curieovy teploty. Podobné chování bylo popsáno pro PMN-24%PT a PMN-35%PT.^{[46]-[47]} Teplota T_m pro frekvenci 1 kHz je uváděna pro PMN-24%PT $T_m = 107^\circ\text{C}$ a pro PMN-35%PT $T_m = 160^\circ\text{C}$ pro nepolarizované vzorky.^[47] Z publikovaných dat se dá spočítat koeficient δ , pro PMN-24%PT $\delta = 28^\circ\text{C}$ a pro PMN-35%PT $\delta = 22^\circ\text{C}$. V další literatuře^[48] lze nalézt hodnoty koeficientu δ pro jiné koncentrace PT, pro PMN-30%PT $\delta = 24\text{--}31^\circ\text{C}$, pro PMN-35%PT $\delta = 22\text{--}23^\circ\text{C}$ a pro PMN-40%PT $\delta = 18\text{--}20^\circ\text{C}$.

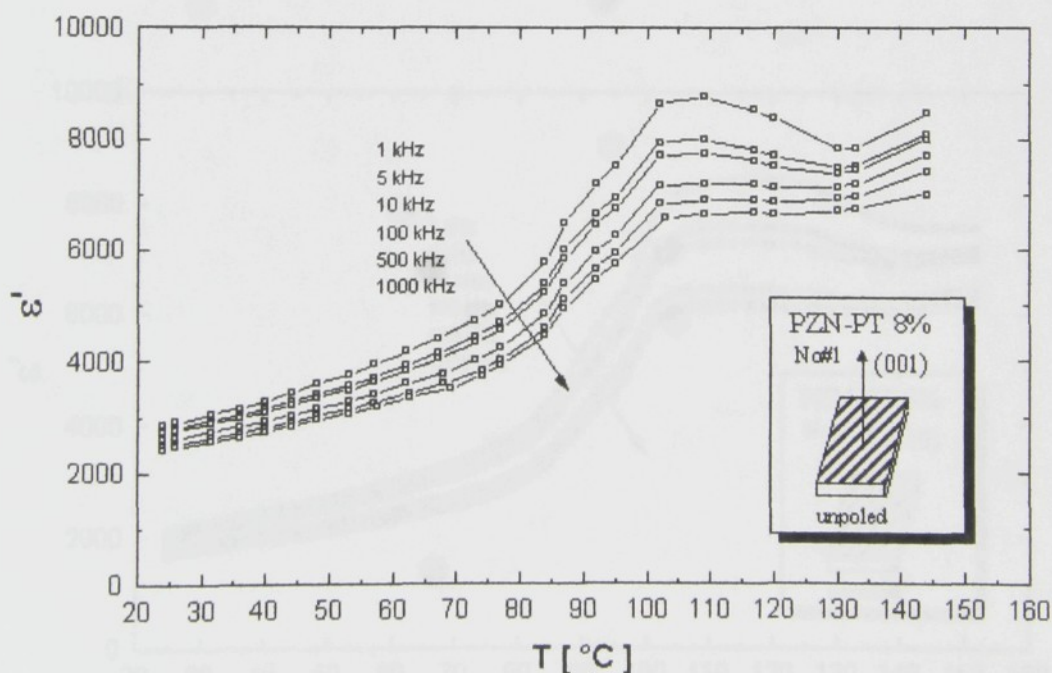
Obrázek 33 ukazuje chování převrácené hodnoty reálné části dielektrické permitivity. Námi naměřená data teplotních závislostí reálné části dielektrické permitivity pro krystaly PMN-29%PT orientací (001) a (110) se odlišují od obou výše uvedených zákonitostí. Jak je patrné z obrázků pro $f = 1 \text{ kHz}$, závislost $1/\epsilon$ na $T - T_m$ nad Curieovou teplotou (paraelektrická

fáze) není ani lineární ani kvadratická. Takovéto chování není u relaxorových materiálů neobvyklé.



Obrázek 33: Závislost převrácené hodnoty reálné části dielektrické permitivity na rozdílu teplot (vlevo) a kvadrátu rozdílu teplot (vpravo) pro různě orientované vzorky PMN-29%PT.

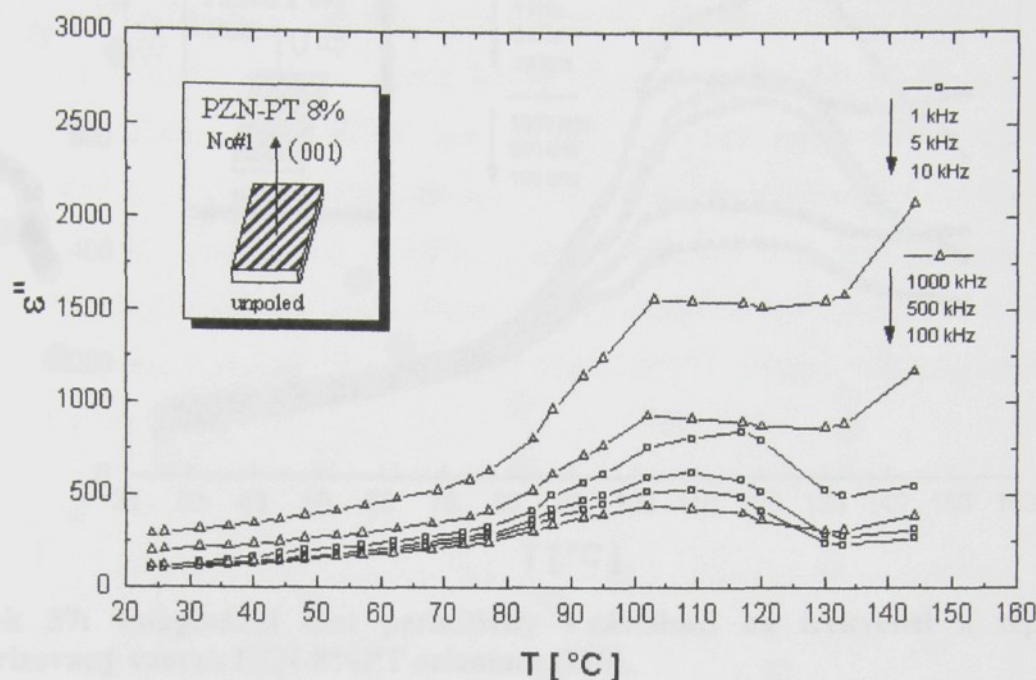
Krystaly PZN-8%PT orientací (001) a (110) vykazují obdobné relaxační chování jako krystaly PMN-29%PT – viz. Obrázek 34 - Obrázek 37. Na teplotních závislostech reálné a imaginární složky dielektrické permitivity pozorujeme neostré maximum, odpovídající fázovému přechodu z trigonální fáze do fáze tetragonální.



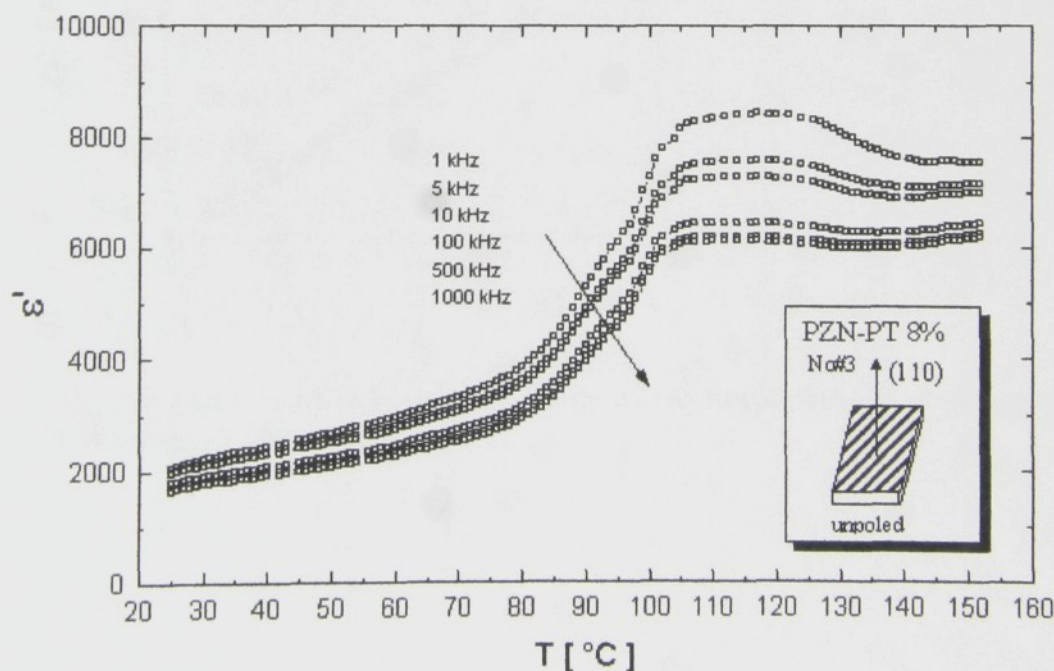
Obrázek 34: Reálná část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PZN-8%PT orientace (001).

Bohužel používaná aparatura neumožňuje dosáhnout dostatečně vysokých teplot, převyšujících Curieovu teplotu pro zkoumané chemické složení. Pro fázový přechod až do kubické fáze by byla potřeba teploty vyšší - přibližně 200°C . Maximální dosažitelná teplota

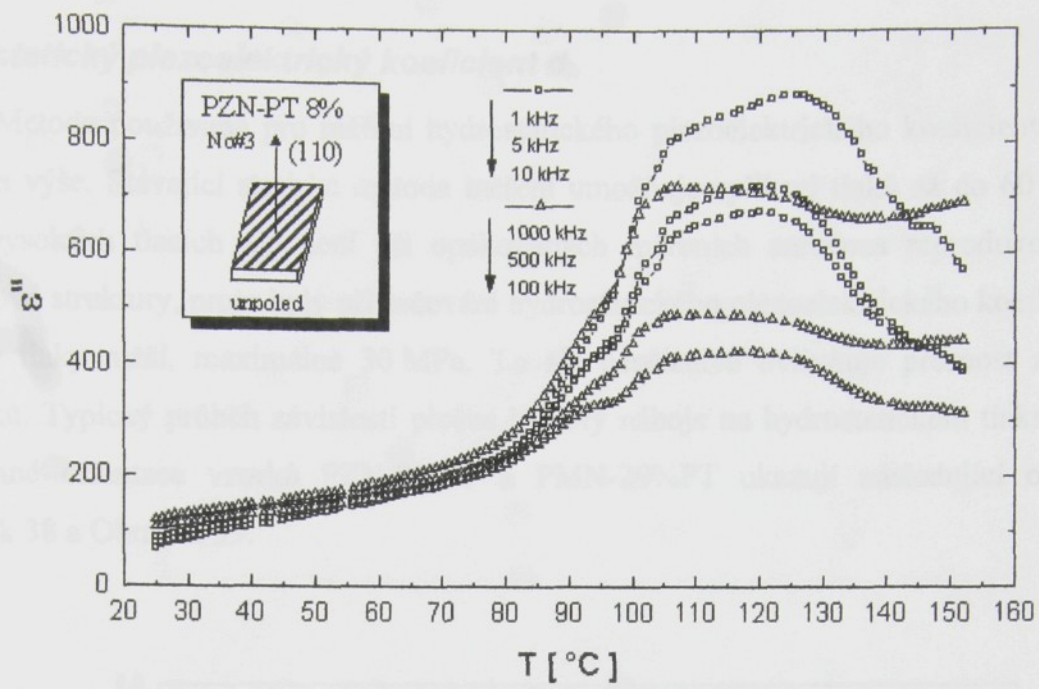
při našem uspořádání experimentu je pouze 150°C. Proto také nebylo možné provést výzkum frekvenční závislosti teploty T_m , ani chování dielektrické permitivity v paraelektrické fázi.



Obrázek 35: Imaginární část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PZN-8%PT orientace (001).



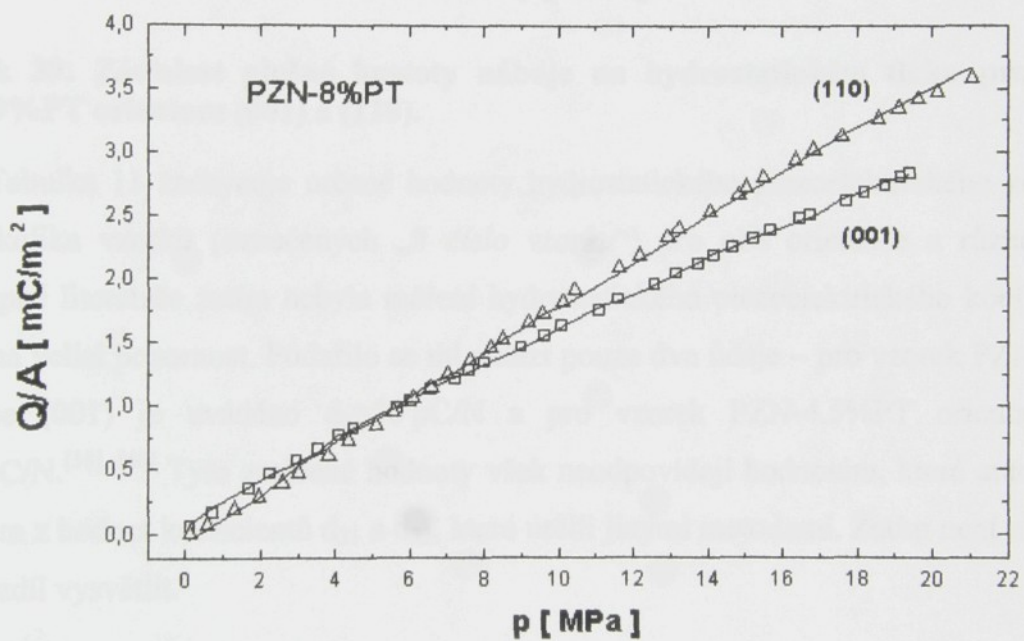
Obrázek 36: Reálná část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PZN-8%PT orientace (110).



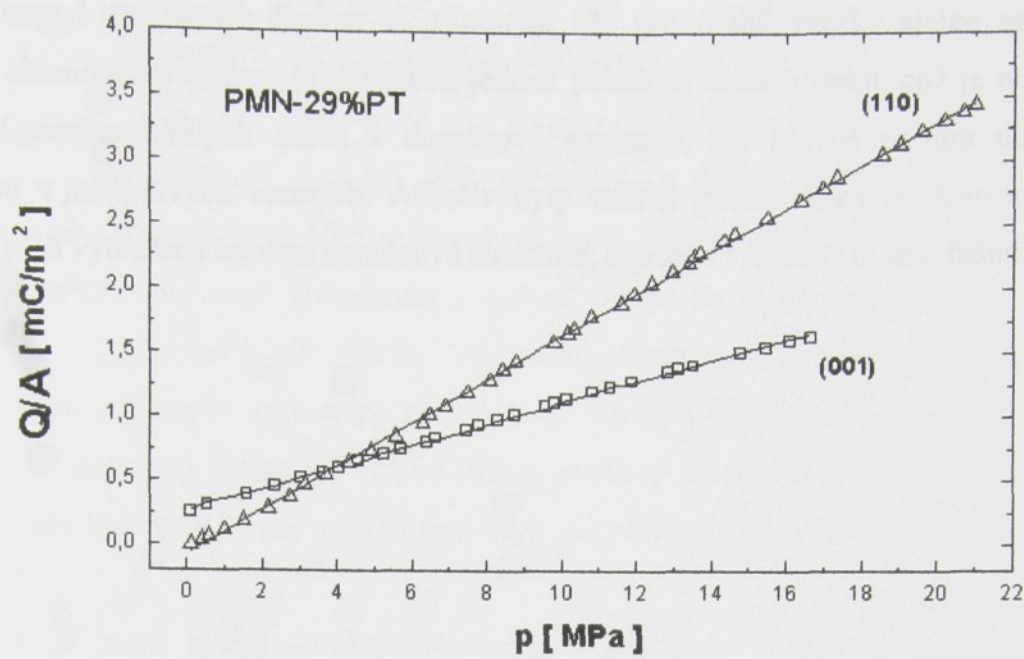
Obrázek 37: Imaginární část permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě pro nepolarizovaný vzorek PZN-8%PT orientace (110).

Hydrostatický piezoelektrický koeficient d_h

Metoda používaná pro měření hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h byla popsána výše. Stávající statická metoda měření umožňuje aplikaci tlaků až do 60 MPa. Při takto vysokých tlacích ale není při opakovaných měřeních zaručena reprodukovatelnost doménové struktury, proto byly při určování hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h použity tlaky nižší, maximálně 30 MPa. To ale nepříznivě ovlivňuje přesnost získaných výsledků. Typický průběh závislosti plošné hustoty náboje na hydrostatickém tlaku pro obě zkoumané orientace vzorků PZN-8%PT a PMN-29%PT ukazují následující obrázky - Obrázek 38 a Obrázek 39.



Obrázek 38: Závislost plošné hustoty náboje na hydrostatickém tlaku pro vzorek PZN-8%PT orientace (001) a (110).



Obrázek 39: Závislost plošné hustoty náboje na hydrostatickém tlaku pro (vzorek PMN-29%PT orientace (001) a (110)).

Tabulka 11 zachycuje určené hodnoty hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h u několika vzorků (označených „# číslo vzorku“) pro obě orientace a různá složení. V dostupné literatuře zatím nebyla měření hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h věnována velká pozornost. Podařilo se mi nalézt pouze dva údaje – pro vzorek PZN-4,5%PT orientace (001) je uváděno $d_h=50$ pC/N a pro vzorek PZN-4,5%PT orientace (111) $d_h=55$ pC/N.^{[38], [40]} Tyto změřené hodnoty však neodpovídají hodnotám, které autoři dostali výpočtem z hodnot koeficientů d_{31} a d_{33} , které určili jinými metodami. Zatím není zřejmé, jak tento rozdíl vysvětlit.

Orientace		(001)			(110)		
PZN-8%PT	Vzorek	# 1	# 2	# 9	# 3	# 4A	# 4B
	d_h [pC/N]	55	59	51	102	88	61
PMN-29%PT	Vzorek	# 1	# 2	# 9	# 3	# 4	# 12
	d_h [pC/N]	84	99	43	94	134	64
PMN-8%PT	d_h [pC/N]	108			-		

Tabulka 11: Hodnoty hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h .

Rozptyl změřených hodnot d_h (Tabulka 11) pro různé vzorky stejné orientace a stejného chemického složení je způsoben jednak použitím nižších tlaků, což je nutné kvůli zamezení vzniku trvalých změn v doménové struktuře, ale hlavně různou doménovou strukturou v jednotlivých vzorcích. Ačkoliv byly vzorky polarizovány stejným způsobem, nebyla v nich vytvořena totožná doménová struktura, a proto i výsledný d_h je odlišný.

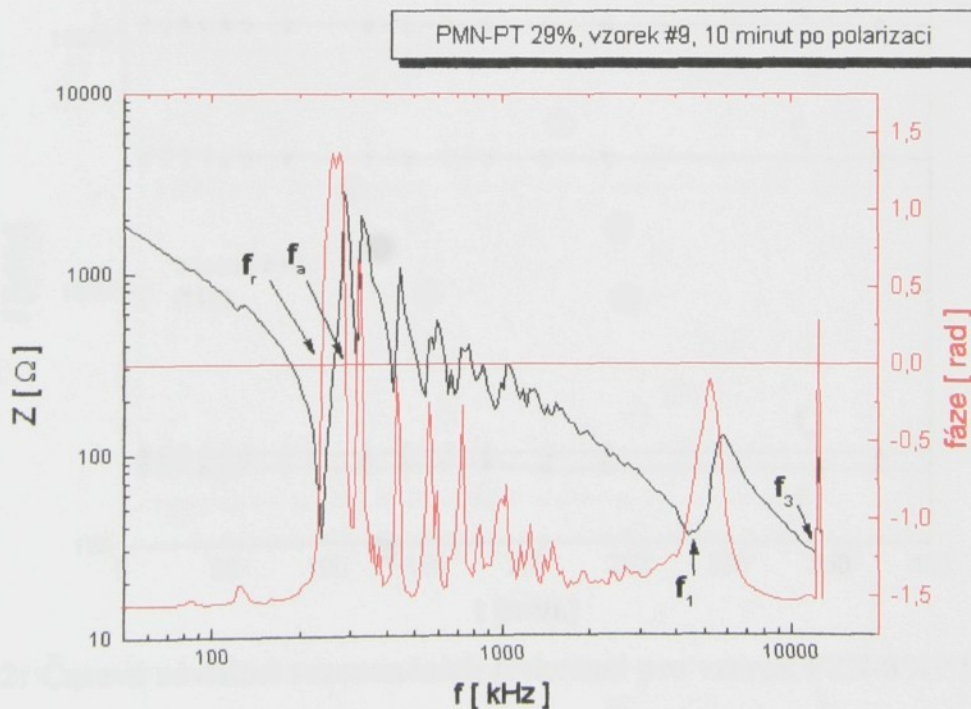


Obrázek 40: Závislost depolarizace a d_h na frekvenci pro vzorky (1) 100% a (2) 100% a (3) 10 minut po polarizaci

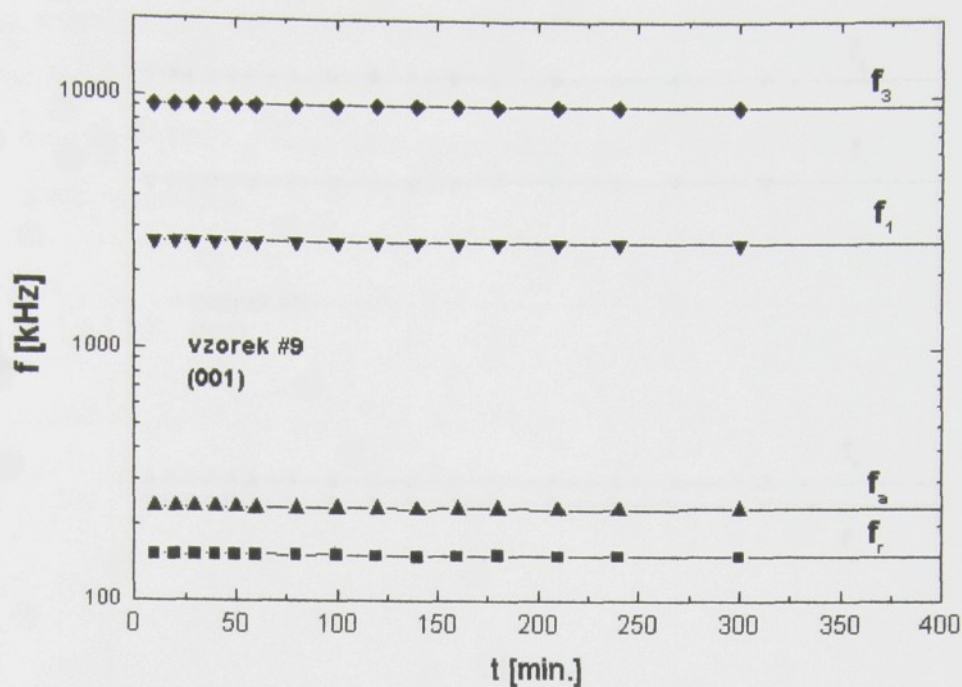
Časový vývoj některých materiálových vlastností

Zabývali jsme se také časovým vývojem některých materiálových vlastností PZN-8%PT a PMN-29%PT. Vzorky byly při pokojové teplotě polarizovány elektrickým polem o intenzitě přibližně 400 V/mm. Poté bylo během 24 hodin prováděno měření piezoelektrických vlastností d_{33} -metrem a měření frekvenčního spektra impedance pomocí impedančního analyzátoru HP 4192A. Ze získaných spekter byly určeny rezonanční a antirezonanční frekvence vybraných typů kmitů. Obrázek 40 ukazuje spektrum naměřené přibližně 10 minut po polarizaci vzorku. Šipky označují odečítané frekvence. Ze známých hodnot těchto frekvencí je pak možné dopočítat některé materiálové vlastnosti (d_{31} , c_{33}^E , k_t , $s_{11}+s_{12}$).^[49]

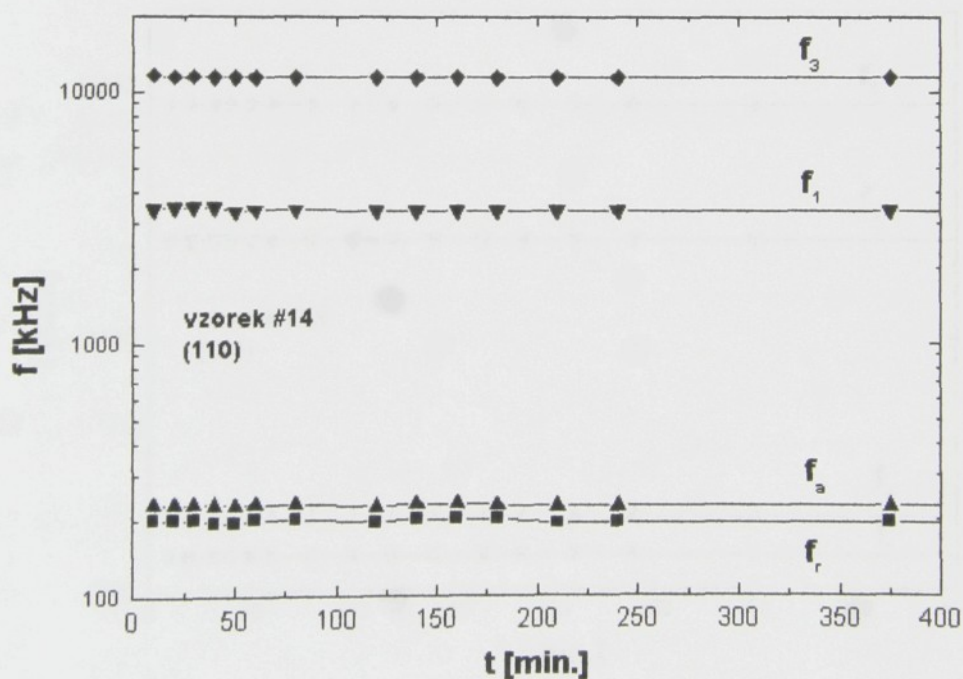
Jak je jasné patrné z následujících grafů (Obrázek 41 - Obrázek 44) rezonanční frekvence jsou pro obě orientace vzorků pro oba materiály dosti stabilní, na čase nezávislé. Zakreslena je rezonanční (f_r) a antirezonanční (f_a) frekvence obrysového kmitu a první a třetí harmonická frekvence tloušťkového kmitu (f_1 a f_3).



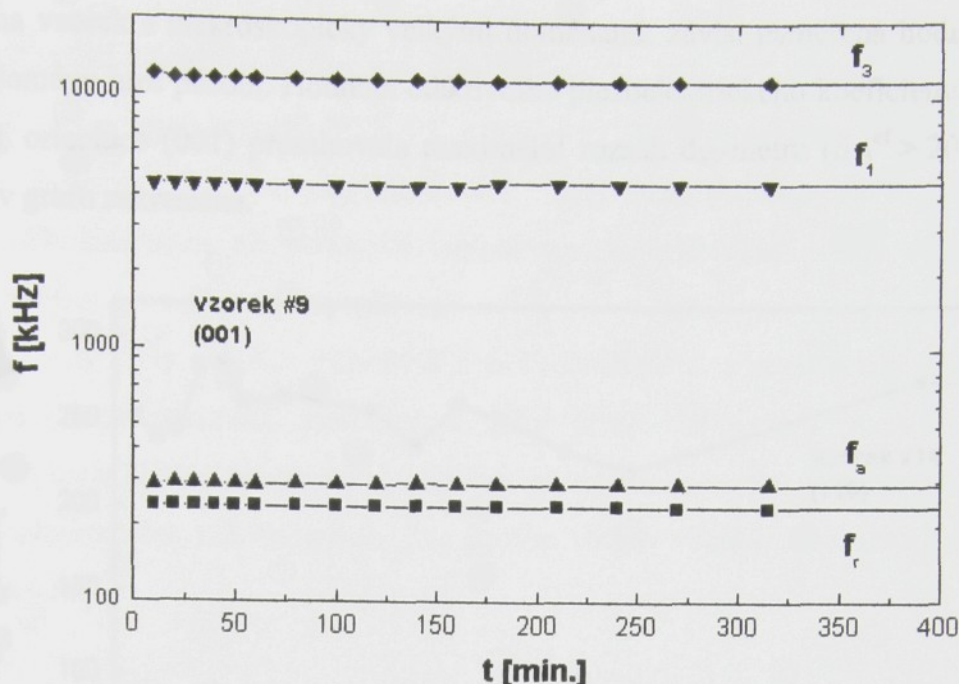
Obrázek 40: Závislost impedance a fáze na frekvenci pro vzorek PMN-29%PT orientace (001) 10 minut po polarizaci.



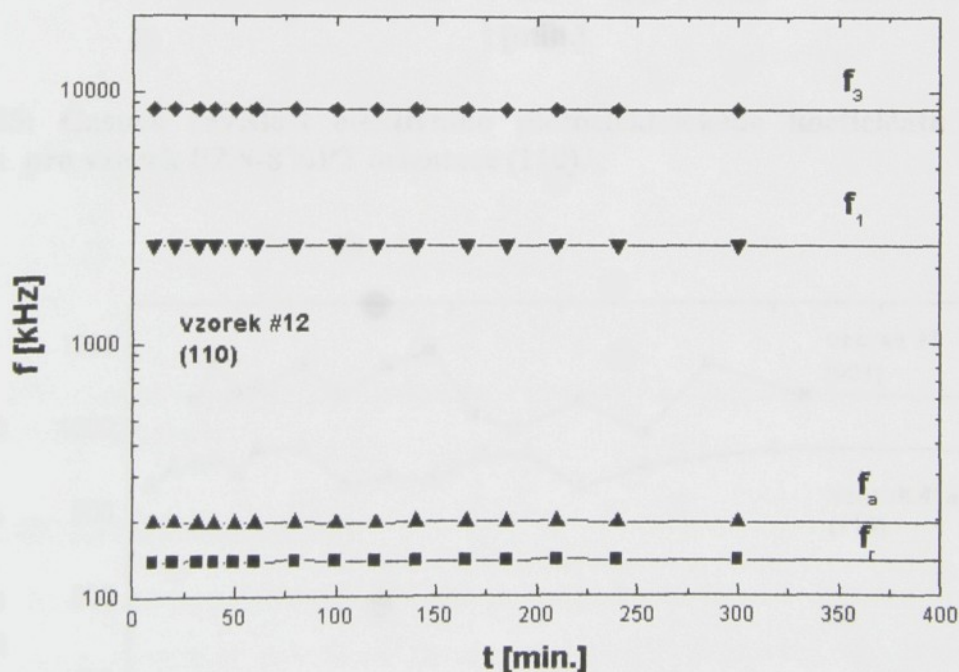
Obrázek 41: Časová závislost rezonančních frekvencí pro vzorek PZN-8%PT orientace (001).



Obrázek 42: Časová závislost rezonančních frekvencí pro vzorek PZN-8%PT orientace (110).



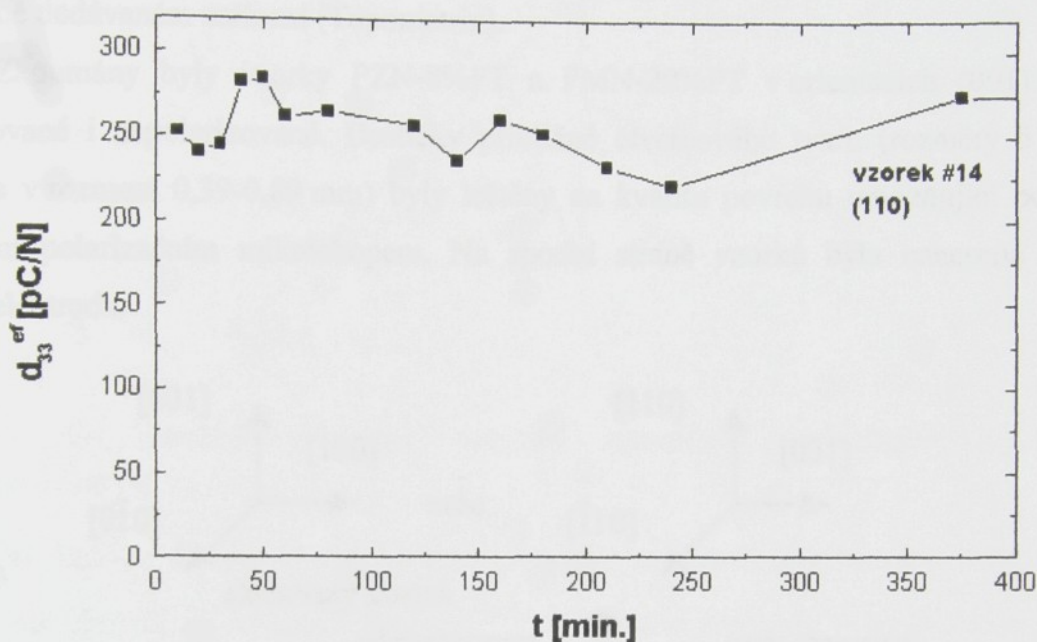
Obrázek 43: Časová závislost rezonančních frekvencí pro vzorek PMN-29%PT orientace (001).



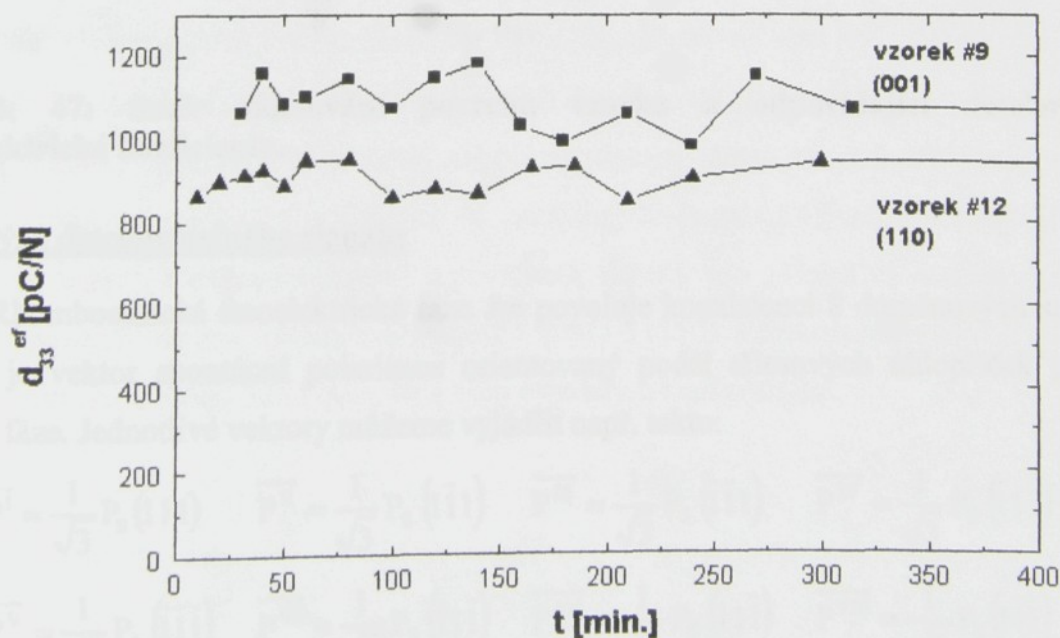
Obrázek 44: Časová závislost rezonančních frekvencí pro vzorek PMN-29%PT orientace (110).

Na rozdíl od stability rezonančních frekvencí hodnota efektivního piezoelektrického koeficientu měřeného d_{33} -metrem kolísá (Obrázek 45 a Obrázek 46). Tyto fluktuace mohou být způsobené použitou měřicí metodou. Při měření d_{33} -metrem nejsou přesně definované okrajové podmínky, přístroj slouží spíše k orientačním stanovování hodnot piezoelektrických koeficientů a v praxi se používá převážně pro keramiku. Působí-li hrot

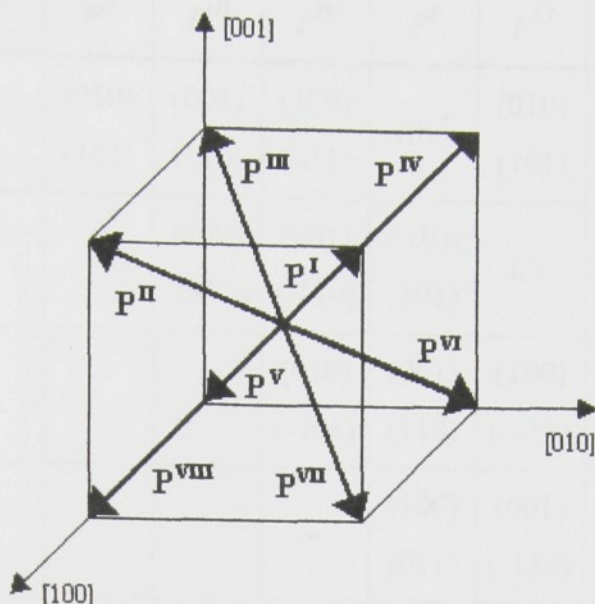
d_{33} -metru na vzorek s makroskopicky velkými doménami, závisí naměřená hodnota na tom, na kterou doménu hrot působí. Hodnota efektivního piezoelektrického koeficientu pro vzorek PZN-8%PT orientace (001) přesahovala maximální rozsah d_{33} -metru ($d_{33}^{ef} > 2000$ pC/N), a proto není v grafu zakreslena.



Obrázek 45: Časová závislost efektivního piezoelektrického koeficientu měřeného d_{33} -metrem pro vzorek PZN-8%PT orientace (110).



Obrázek 46: Časová závislost efektivního piezoelektrického koeficientu měřeného d_{33} -metrem pro vzorky PMN-29%PT orientace (001) a (110).



Obrázek 48: Možné orientace vektorů spontánní polarizace u fázového přechodu $m\bar{3}m \rightarrow 3m$.

Pro každou dvojici je možné určit povolené orientace doménových stěn, metodiku výpočtu publikovali J.Fousek a V.Janovec.^[14] U fázového přechodu $m\bar{3}m \rightarrow 3m$ se vyskytují 180° -doménové stěny s libovolnou orientací a feroelastické doménové stěny typu $\{110\}$ a $\{100\}$. Nejsou přípustné žádné S-stěny. Tabulka 12 ukazuje povolené orientace doménových stěn pro všechny možné kombinace sousedních domén.

Rozlišitelnost dvou sousedících domén při SFM pozorováních závisí na hodnotách efektivních piezoelektrických koeficientů $d_\perp$ a $d_\parallel$, které mohou být vyjádřeny pomocí základních krystalografických piezoelektrických koeficientů $d_{i\lambda}$ ($i=1-3$, $\lambda=1-6$). Jestliže se sousední domény výrazně liší velikostí nebo znaménkem těchto koeficientů, lze je od sebe navzájem odlišit. Tabulka 13 a Tabulka 14 zachycují hodnoty efektivních piezoelektrických koeficientů kolmých a rovnoběžných s povrchem vzorku pro jednotlivé možné doménové stavy pro symetrii $3m$ pro vzorky v orientacích (001) a (110). Kontrast v obrázcích získaných v piezoelektrickém módu SFM odpovídá dole vypsáním koeficientům.

	P^I	P^{II}	P^{III}	P^{IV}	P^V	P^{VI}	P^{VII}	P^{VIII}
P^I	-	(010) (101)	(001) (110)	(100) (011)	lib.*	(010) (101)	(001) (110)	(100) (011)
P^{II}		-	(100) (0-11)	(001) (-110)	(010) (101)	lib.	(100) (0-11)	(001) (-110)
P^{III}			-	(010) (-101)	(001) (110)	(100) (0-11)	lib.	(010) (-101)
P^{IV}				-	(100) (011)	(001) (-110)	(010) (-101)	lib.
P^V					-	(010) (101)	(001) (110)	(100) (011)
P^{VI}						-	(100) (0-11)	(001) (-110)
P^{VII}							-	(010) (-101)
P^{VIII}								-

Tabulka 12: Orientace možných doménových stěn pro fázový přechod $\overline{m3m} \rightarrow 3m$.

* lib. = libovolná orientace

	$d_{\perp}$	$d_{\parallel 1}$	$d_{\parallel 2}$
P^I	$+d_{11}^{eff}$	$+d_{15}^{eff}$	$+d_{15}^{eff}$
P^{II}	$+d_{11}^{eff}$	$-d_{15}^{eff}$	$+d_{15}^{eff}$
P^{III}	$+d_{11}^{eff}$	$-d_{15}^{eff}$	$-d_{15}^{eff}$
P^{IV}	$+d_{11}^{eff}$	$+d_{15}^{eff}$	$-d_{15}^{eff}$
P^V	$-d_{11}^{eff}$	$-d_{15}^{eff}$	$-d_{15}^{eff}$
P^{VI}	$-d_{11}^{eff}$	$+d_{15}^{eff}$	$-d_{15}^{eff}$
P^{VII}	$-d_{11}^{eff}$	$+d_{15}^{eff}$	$+d_{15}^{eff}$
P^{VIII}	$-d_{11}^{eff}$	$-d_{15}^{eff}$	$+d_{15}^{eff}$
$d_{11}^{eff} = \frac{\sqrt{3}}{9} (2d_{15} - 2\sqrt{2}d_{22} + 2d_{31} + d_{33})$ $d_{15}^{eff} = \frac{\sqrt{3}}{9} (d_{15} + 2\sqrt{2}d_{22} - 2d_{31} + 2d_{33})$			

Tabulka 13: Hodnoty efektivních piezoelektrických koeficientů $d_{\perp}$, $d_{\parallel 1}$ a $d_{\parallel 2}$ pro možné doménové stavy v symetrii $3m$ pro vzorky orientace (001).

	$d_{\perp}$	$d_{\parallel 1}$	$d_{\parallel 2}$
P^I	$+d_{11}^{eff}$	0	$+d_{15}^{eff<1>}$
P^{II}	0	$+d_{16}^{eff}$	$+d_{15}^{eff<2>}$
P^{III}	$-d_{11}^{eff}$	0	$+d_{15}^{eff<1>}$
P^{IV}	0	$-d_{16}^{eff}$	$+d_{15}^{eff<2>}$
P^V	$-d_{11}^{eff}$	0	$-d_{15}^{eff<1>}$
P^{VI}	0	$-d_{16}^{eff}$	$-d_{15}^{eff<2>}$
P^{VII}	$+d_{11}^{eff}$	0	$-d_{15}^{eff<1>}$
P^{VIII}	0	$+d_{16}^{eff}$	$-d_{15}^{eff<2>}$
$d_{11}^{eff} = \frac{\sqrt{6}}{18} (2d_{15} + \sqrt{2}d_{22} + 2d_{31} + 4d_{33})$ $d_{15}^{eff<1>} = \frac{\sqrt{3}}{9} (-d_{15} - 2\sqrt{2}d_{22} - 4d_{31} + 4d_{33})$ $d_{15}^{eff<2>} = \frac{\sqrt{3}}{3} (d_{15} + 2\sqrt{2}d_{22})$ $d_{16}^{eff} = \frac{\sqrt{6}}{3} (-d_{15} + \sqrt{2}d_{22})$			

Tabulka 14: Hodnoty efektivních piezoelektrických koeficientů $d_{\perp}$, $d_{\parallel 1}$ a $d_{\parallel 2}$ pro možné doménové stavy v symetrii $3m$ pro vzorky orientace (110).

Pozorování doménové struktury

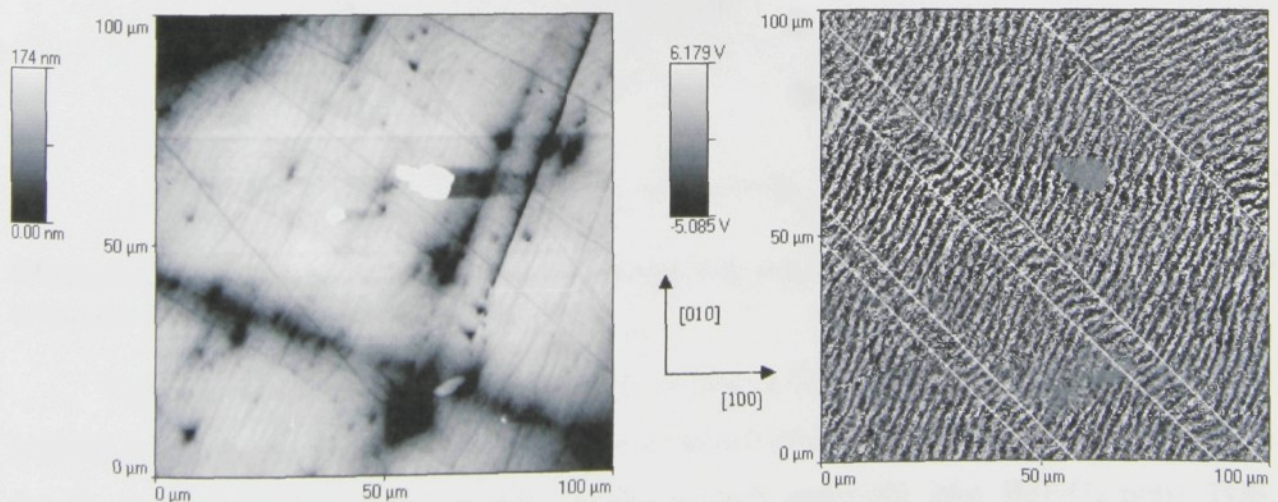
Vzorky orientace (001)

Směr [001] nepatří k povoleným směrům vektoru spontánní polarizace. Proto i vzorky polarizované elektrickým napětím přiloženým v tomto směru nejsou jednodoménové, ale vytvořila se v nich mnohodoménová struktura. SFM pozorování byla uskutečněna na vzorcích nepolarizovaných i polarizovaných. Orientace vzorků vzhledem ke směru skanování je zakreslena výše (Obrázek 47).*

PZN-8%PT

Nepolarizované vzorky

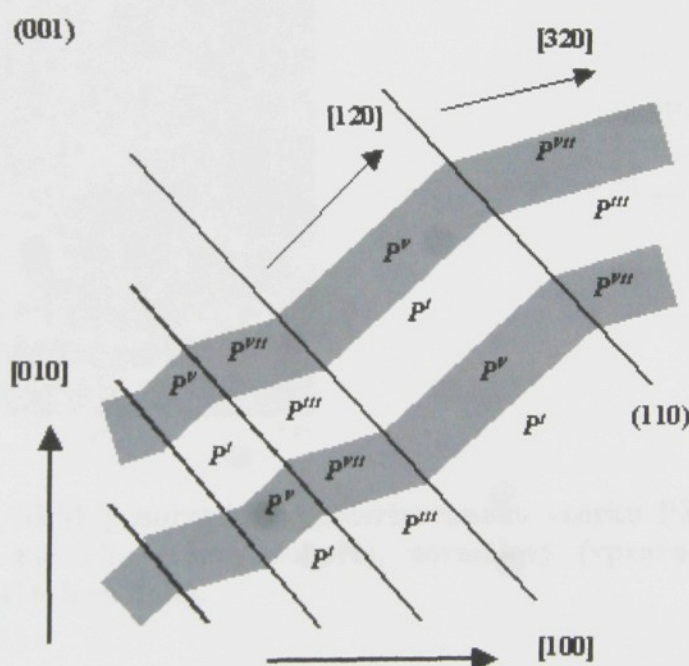
Obrázek 49 zachycuje typickou doménovou strukturu pozorovanou na nepolarizovaném vzorku orientace (001). Na části odpovídající normálovému piezoelektrickému signálu je systém přibližně rovnoběžných proužků, jejichž kontrast jasně odpovídá dvěma stavům lišícím se znaménkem efektivního piezoelektrického koeficientu $d_{\perp}$. Protože hranice mezi dvěma doménami musí být průsečíkem doménové stěny (viz Tabulka 12) s plochou (001), je možné jen několik orientací této hranice – [100], [010], [110], [-110] nebo libovolná (pro antiparalelní domény). Hranice jsou velmi nepravidelného tvaru, jedná se tedy o antiparalelní domény s opačným směrem polarizace - P^I a P^V nebo P^{III} a P^{VII} .



Obrázek 49: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

* Pokud není výslovně uvedeno jinak, odpovídá detekovaný signál $d_{\perp}$ a $d_{\parallel}$.

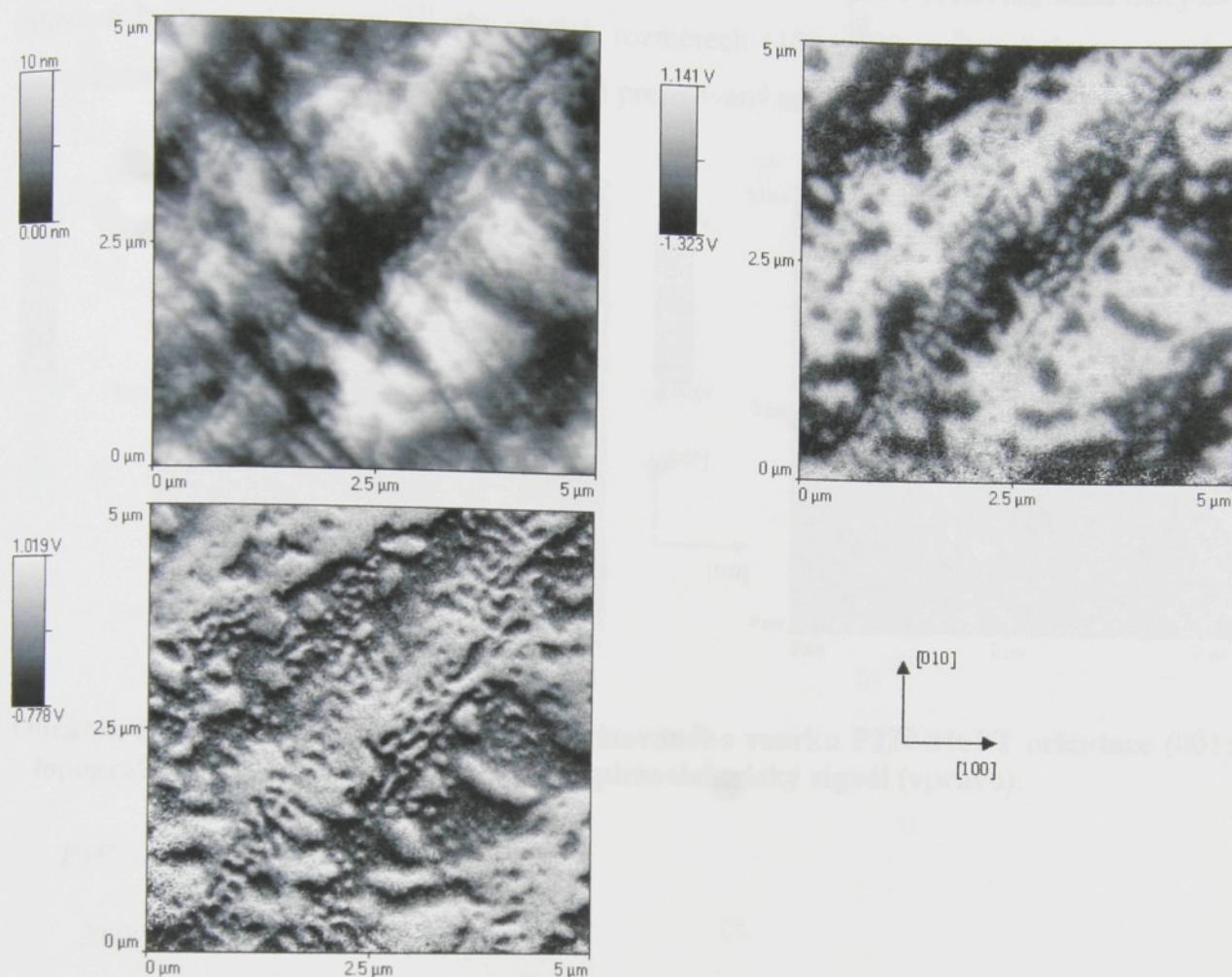
Je patrné, že existují oblasti, ve kterých mají proužky přibližně stejný směr. Tento preferovaný směr se ve zkoumaném místě vzorku několikrát mění – [120] nebo [320]. Bílé čáry v místech těchto změn jsou přikresleny dodatečně a dost dobře odpovídají směru [-110]. Byla provedena analýza příslušné doménové struktury – Obrázek 50. Uvedené rozložení domén souhlasí s kontrastem SFM obrázku použitého k analýze i s možnou orientací doménových stěn. Rozhraní mezi oblastmi s různým preferovaným směrem proužků odpovídá feroelastické doménové stěně s orientací (110), která se vyskytuje mezi stavy P^I a P^{III} nebo P^V a P^{VII} . Bohužel, piezoelektrický signál odpovídající d_{11} byl velmi slabý a silně zašuměný. Neumožňuje proto potvrdit, že se skutečně jedná o předpokládanou feroelastickou doménovou stěnu (110). Stejná situace se opakovala téměř u všech SFM pozorování podobných oblastí (slabý kontrast a vysoký šum znehodnocující měření).



Obrázek 50: Předpokládané rozložení domén pro nepolarizovaný, vzorek PZN-8%PT orientace (001).

Typická šířka antiparalelních domén určená z SFM obrázků je 1-2 μm . Ačkoliv kontrast je bez jakýchkoliv pochyb způsoben existencí antiparalelních domén, tvar a hranice domén se značně liší od klasických feroelektrických materiálů jako BaTiO_3 nebo TGS. Rozhraní je velmi difusní a nepravidelného tvaru. Při detailním pozorování navíc vidíme, že i samotné proužky nejsou homogenní, ale jde o směs oblastí obou antiparalelních domén, z nichž jedna převládá. Obrázek 51 zachycuje takový detail o velikosti 5 x 5 μm^2 . Je to jedno z mála pozorování, kde je použitelný i signál úměrný d_{11} , ačkoliv intenzita signálu není příliš

velká. Z analýzy získaných obrázku je zřejmé, že jde o směs antiparalelních domén, např. P^I a P^{IV} .

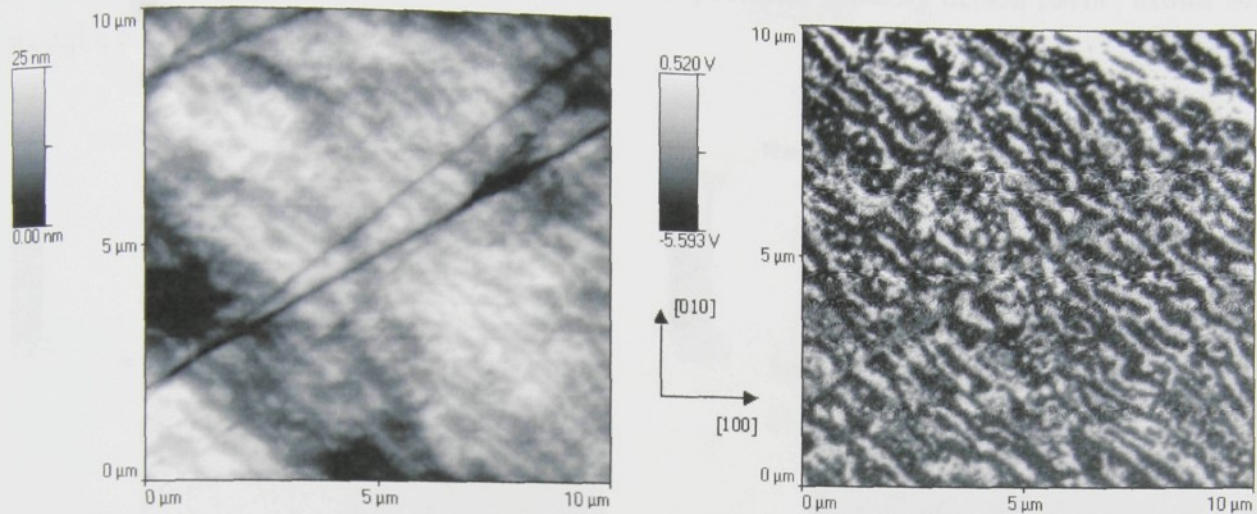


Obrázek 51: Detail SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo nahoře), normálový (vpravo nahoře) a plošný piezoelektrický signál (vlevo dole).

Polarizované vzorky

SFM pozorování v piezoelektrickém módu byla uskutečněna na vzorku polarizovaném při pokojové teplotě elektrickým polem o intenzitě 0,4 kV/mm ve směru [001], což není ani jeden z předpokládaných směrů vektoru spontánní polarizace. Očekávali bychom tedy doménovou strukturu tvořenou kombinací domén P^I , P^{II} , P^{III} a P^{IV} . Tyto domény jsou ale v normálovém piezoelektrickém signálu nerozlišitelné (viz Tabulka 13). Jejich rozlišení by bylo možné díky signálu úměrnému $d_{||}$, ale všechny získané obrázky byly kvůli množství šumu a nízkému kontrastu nepoužitelné. Obrázek 52 ukazuje typický vzhled SFM obrázků. Kontrast je výrazně posunut k jedné barvě (černé), přesto však vidíme černo-bílou strukturu analogickou antiparalelním doménám u nepolarizovaného vzorku stejné orientace. Světlé oblasti ale tentokrát odpovídají přibližně nulové úrovni normálového piezoelektrického

signálu. To lze vysvětlit existencí mělkých antiparalelních domének, které zůstaly zachovány i po polarizaci vzorku. Elektrické pole použité pro polarizaci bylo o jeden řád nižší než jinde citovaná hodnota 4 kV/mm.^[15] Na větších rozměrech ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) nebyla pozorována žádná feroelastická doménová stěna ani jasně preferovaný směr antiparalelních domén.

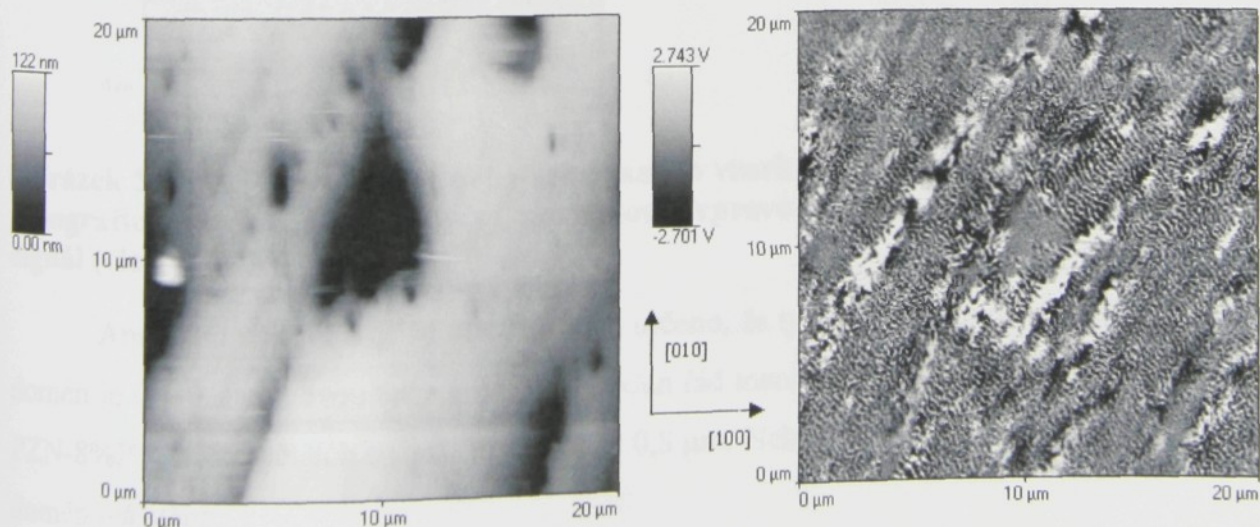


Obrázek 52: SFM pozorování [001] polarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

PMN-29%PT

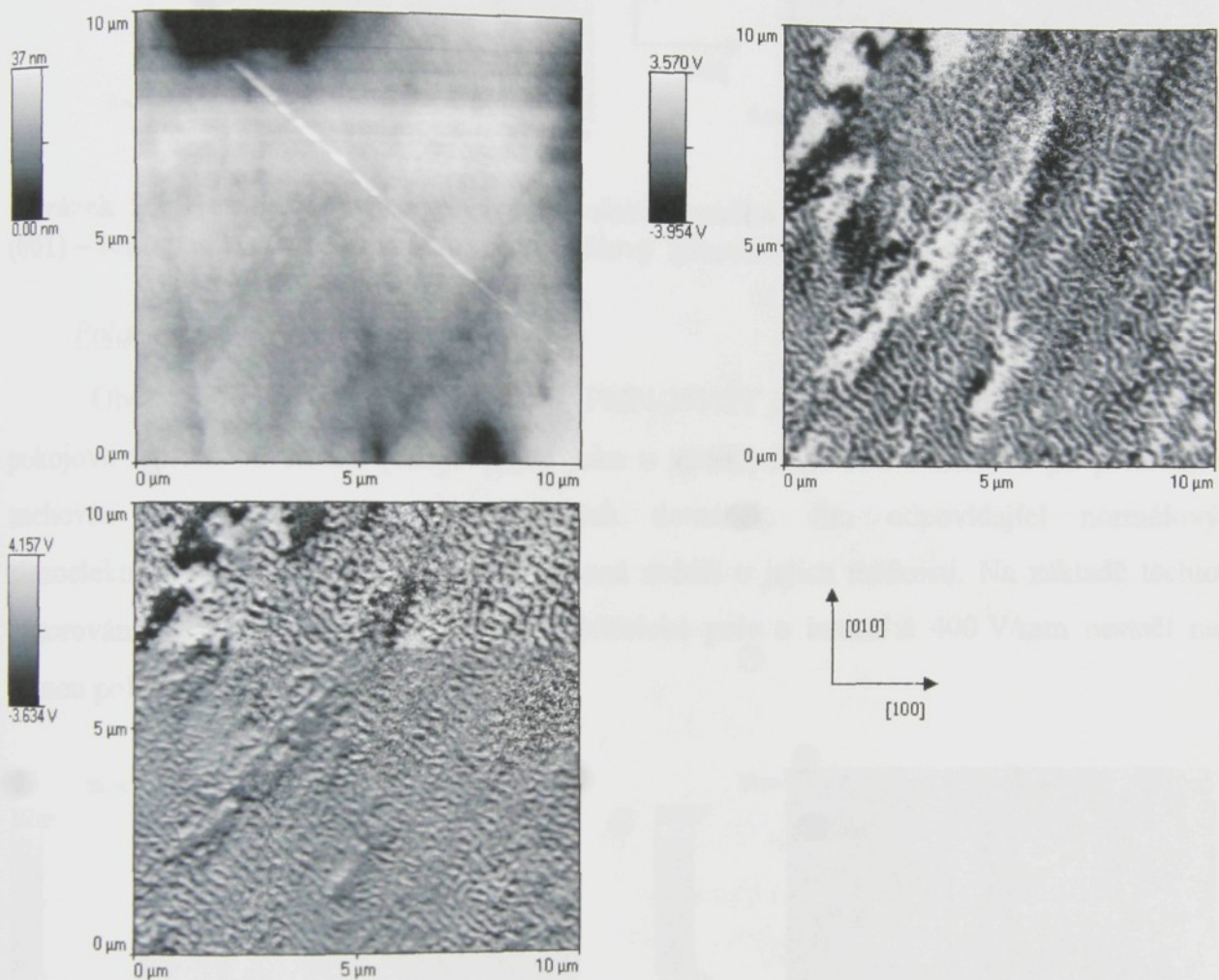
Nepolarizované vzorky

Při SFM pozorování v piezoelektrickém módu nepolarizovaného, (001) orientovaného vzorku PMN-29%PT byl také zjištěn systém antiparalelních domén – Obrázek 53.



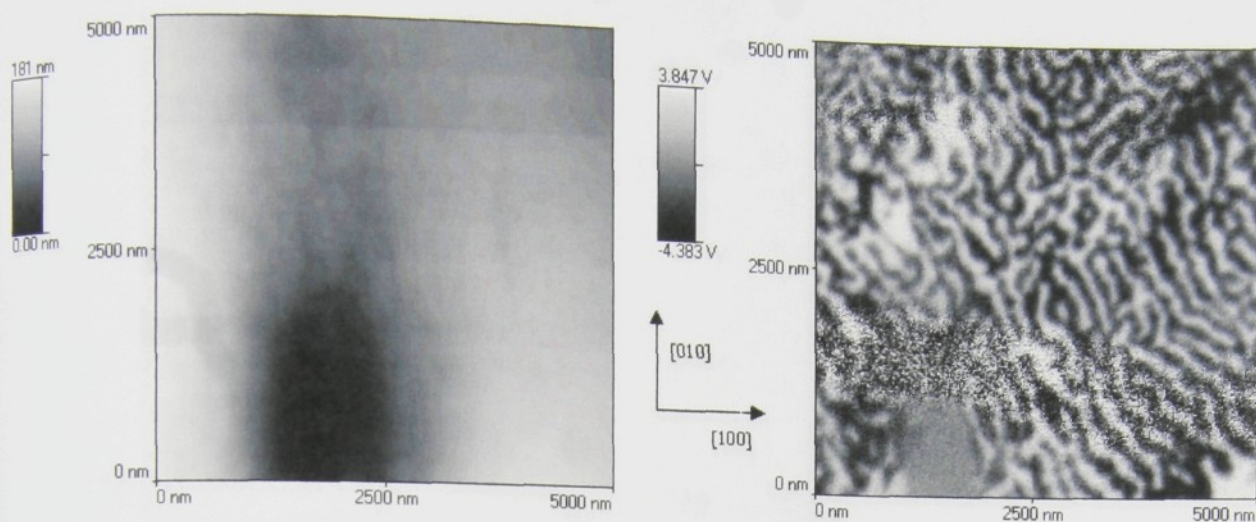
Obrázek 53: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

Při detailnějším pozorování – Obrázek 54 – je zejména z horní části obrázku odpovídajícího plošnému piezoelektrickému signálu (vlevo dole) jasně patrné, že jde skutečně o antiparalelní domény. Struktura je tvořena většími, převážně homogenními oblastmi, které jsou navzájem propojeny tenkými hadovitými proužky. V porovnání s PZN-8%PT se nedá jednoznačně určit nějaký preferovaný směr těchto proužků. Proužky nejsou rovné, krouť se, spojují a mění směr – Obrázek 55.



Obrázek 54: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo nahoře), normálový (vpravo nahoře) a plošný piezoelektrický signál (vlevo dole).

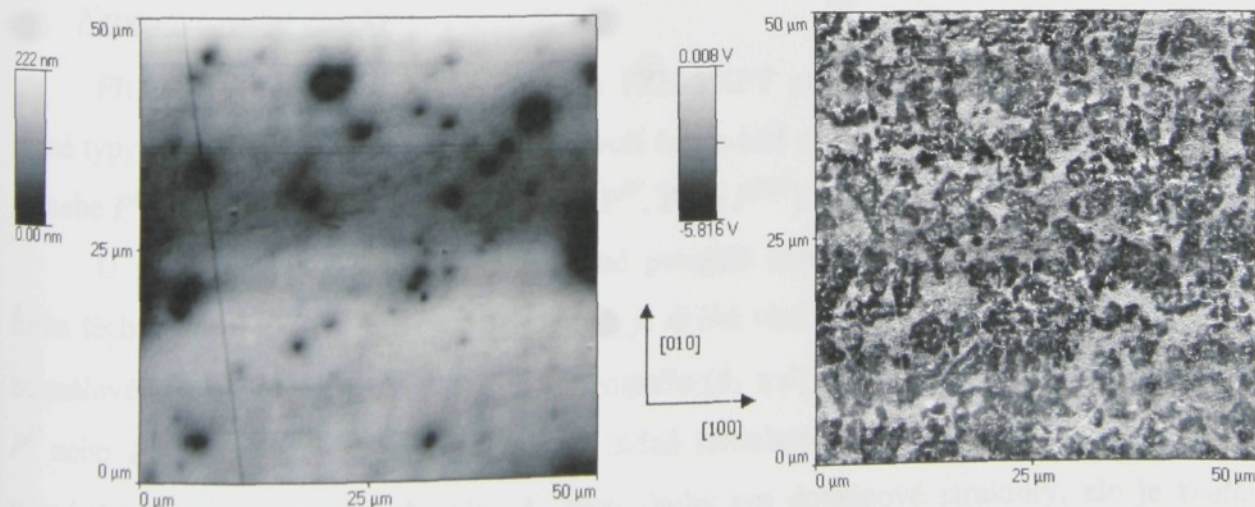
Analýzou několika SFM obrázků bylo určeno, že typická šířka tenkých antiparalelních domén je 0,1-0,2 μm . Jsou tedy přibližně o jeden řád menší než podobné domény u materiálu PZN-8%PT. Šířka větších oblastí je větší než 0,8 μm . Nebyla pozorována žádná feroelastická doménová stěna.



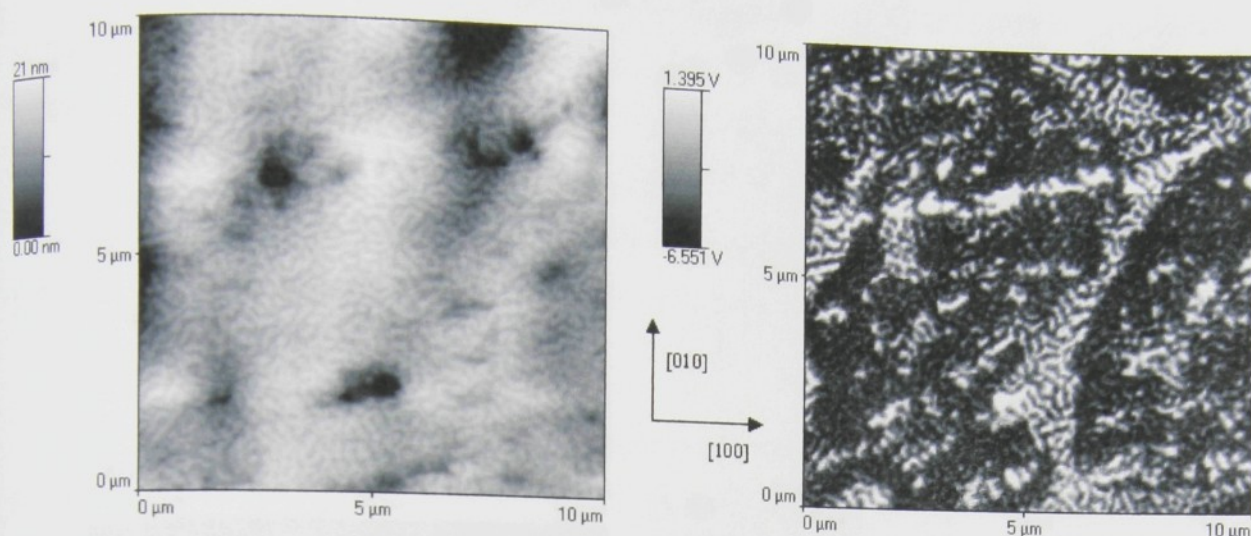
Obrázek 55: Detail SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

Polarizované vzorky

Obrázek 56 a Obrázek 57 se týkají PMN-29%PT orientace (001) polarizovaného při pokojové teplotě ve směru [001]. Stejně jako u vzorků PZN-8%PT zůstal i po polarizaci zachován systém mělkých antiparalelních domének. Jím odpovídající normálový piezoelektrický signál je přibližně nulový, což svědčí o jejich mělkosti. Na základě těchto pozorování lze usuzovat, že polarizační elektrické pole o intenzitě 400 V/mm nestačí na úplnou polarizaci vzorku.



Obrázek 56: SFM pozorování [001] polarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).



Obrázek 57: Detail SFM pozorování [001] polarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

Vzorky orientace (110)

Směr [110] také nepatří k žádnému z povolených směrů vektoru spontánní polarizace v rhomboedrické fázi. Proto i zkoumané polarizované vzorky budou vždy obsahovat více domén. Orientace vzorků vzhledem ke směru skanování je zakreslena výše (Obrázek 47).^{*} Možnost rozlišit jednotlivé doménové stavy – viz. Tabulka 14.

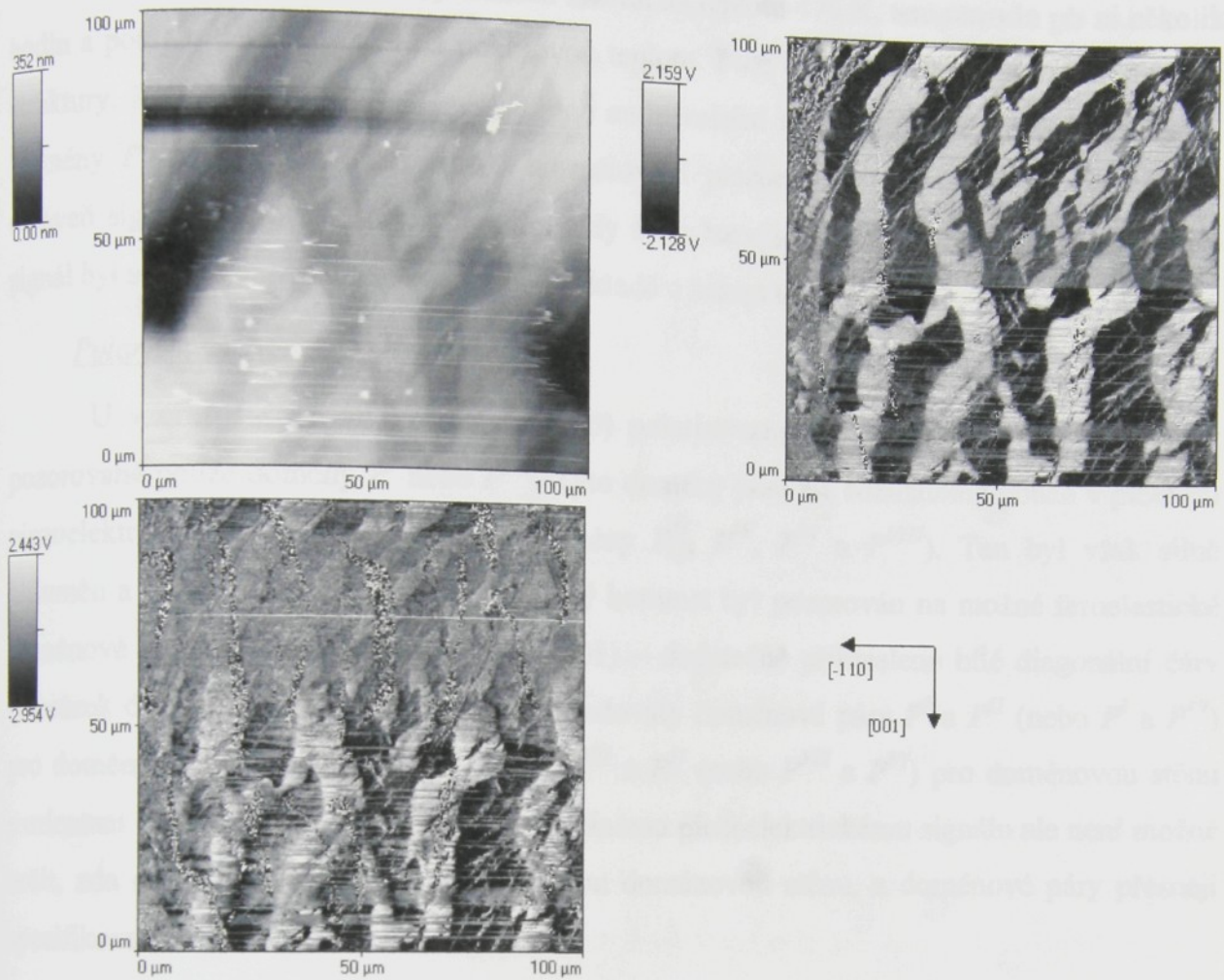
PZN-8%PT

Nepolarizované vzorky

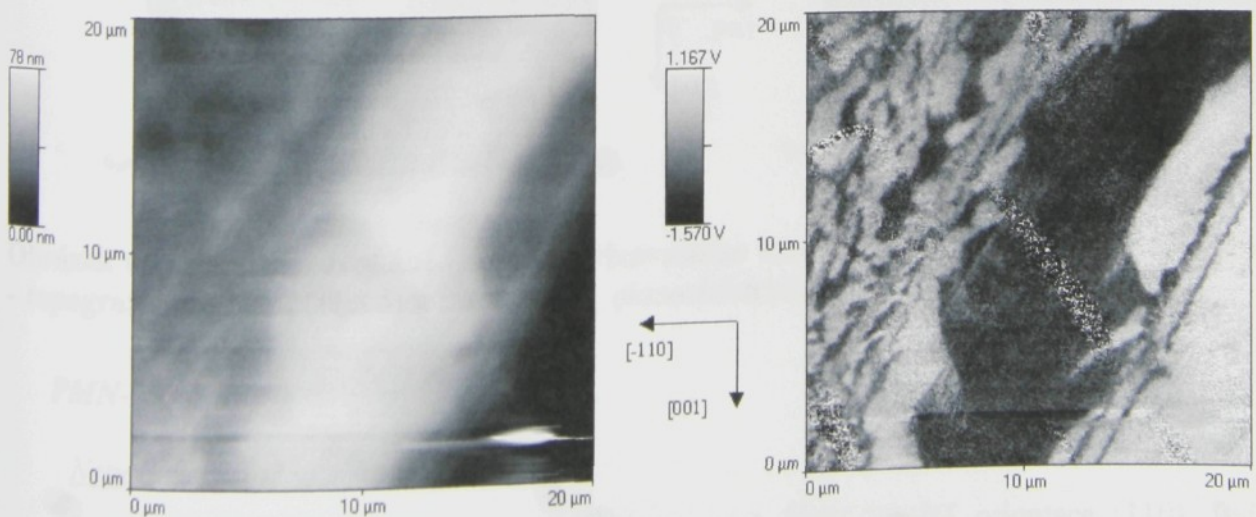
Při studiu nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) byly nalezeny dva různé typy doménové struktury. První typ tvoří černo-bílé oblasti antiparalelních domén (P^I a P^V nebo P^{III} a P^{VII}), druhý šedé plochy (P^{II} , P^{IV} , P^{VI} a P^{VIII}).

U prvního typu existují nepravidelné protáhlé antiparalelní domény - Obrázek 58. Šířka těchto domén je přibližně 10 μm , což je o řád více než u orientace (001). Z analýzy normálového a plošného piezoelektrického signálu ($d_{\perp}$ a $d_{\parallel 2}$) vyplývá, že jde o domény (P^I a P^V nebo P^{III} a P^{VII}). Nebyla pozorována žádná feroelastická doménová stěna. Šedý pruh v levé části obrázku odpovídajícím $d_{\perp}$ není druhý typ doménové struktury, ale je tvořen malými antiparalelními doménkami o šířce přibližně 0,5-0,8 μm . Obrázek 59 ale neumožňuje určit jejich šířku příliš přesně.

^{*} Pokud není výslovně uvedeno jinak, odpovídá detekovaný signál $d_{\perp}$ a $d_{\parallel 1}$.



Obrázek 58: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) – topografie povrchu (vlevo nahoře), normálový (vpravo nahoře) a plošný piezoelektrický signál (vlevo dole).

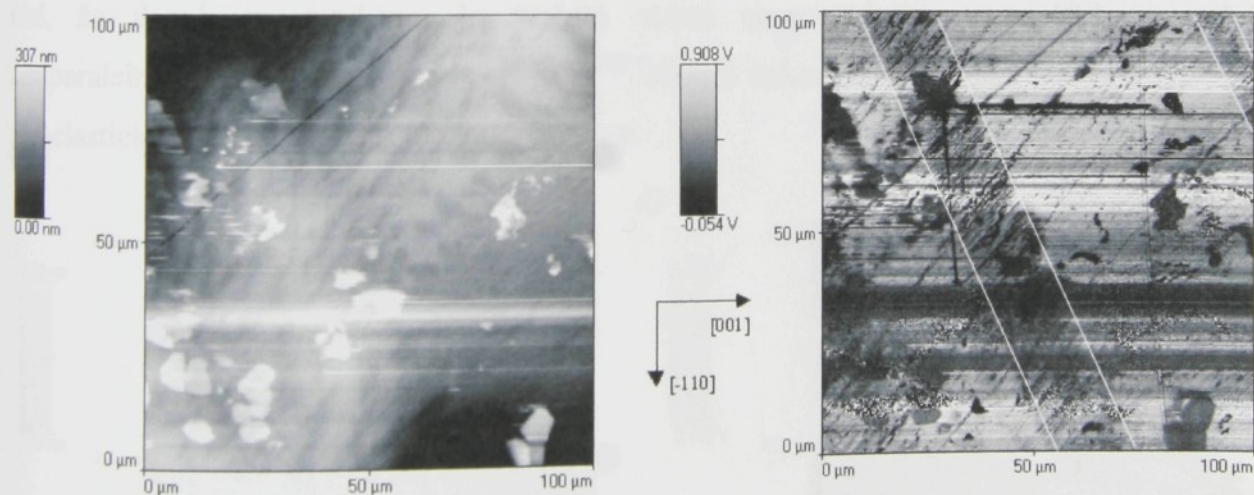


Obrázek 59: Detail SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

Po těchto pozorováních byl vzorek zahřán na teplotu 470 K, temperován při ní několik hodin a pomalu ochlazen zpět na pokojovou teplotu. Poté byl pozorován jiný typ doménové struktury. Po zahřátí nebyly nalezeny žádné antiparalelní domény P^I a P^V nebo P^{III} a P^{VII} . Domény P^{II} , P^{IV} , P^{VI} a P^{VIII} jsou v normálovém piezoelektrickém signálu nerozlišitelné (úroveň signálu odpovídá přibližně nule, tedy šedé barvě). Bohužel, plošný piezoelektrický signál byl silně zašuměn a nedá se na jeho základě o ničem usuzovat.

Polarizované vzorky

U vzorků PZN-8%PT orientace (110) polarizovaných ve směru [110] by měly být pozorované pouze domény P^I nebo P^{VII} . Tyto domény jsou ale rozlišitelné pouze v plošném piezoelektrickém signálu (stejně jako domény P^{II} , P^{IV} , P^{VI} a P^{VIII}). Ten byl však silně zašuměn a nedal se vyhodnotit. Velmi slabý kontrast byl pozorován na možné feroelastické doménové stěně s orientací (0-11) nebo (101) – dodatečně přikreslené bílé diagonální čáry (Obrázek 60). S těmito stěnami by korespondovaly doménové páry P^I a P^{II} (nebo P^I a P^{VI}) pro doménovou stěnu s orientací (101) a P^{VII} a P^{II} (nebo P^{VII} a P^{VI}) pro doménovou stěnu s orientací (0-11). Kvůli nepoužitelnému plošnému piezoelektrickému signálu ale není možné určit, zda se skutečně jedná o feroelastickou doménovou stěnu, a doménové páry přesněji specifikovat.



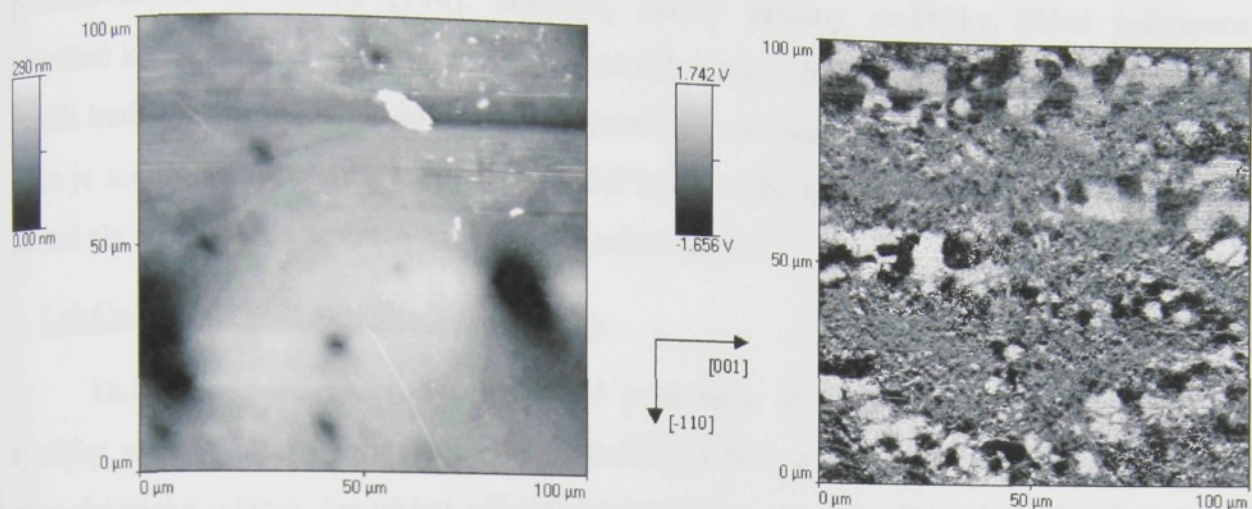
Obrázek 60: SFM pozorování [110] polarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

PMN-29%PT

Nepolarizované vzorky

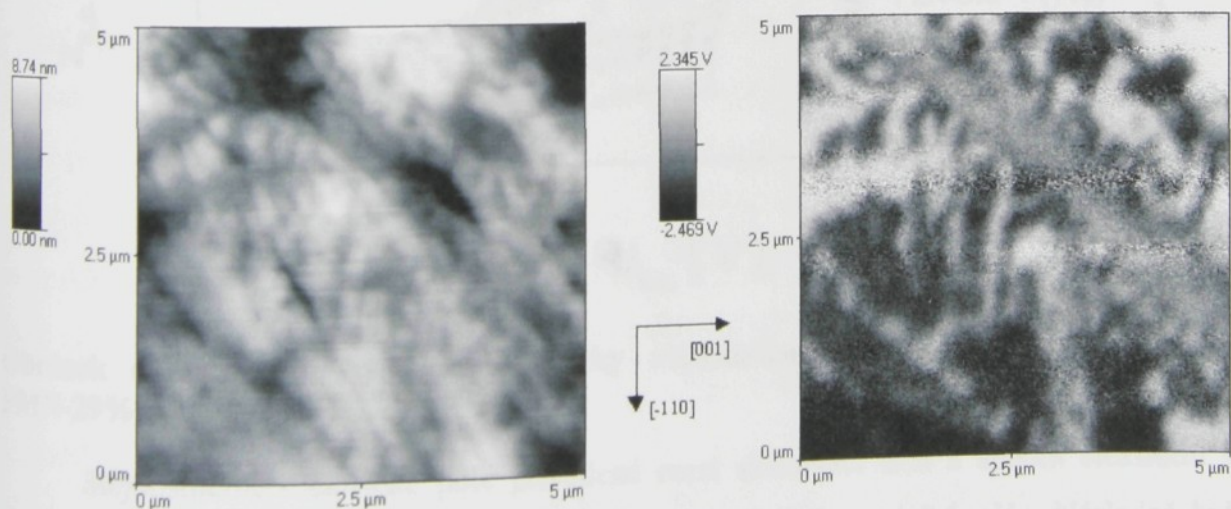
Byla studována také doménová struktura vzorků PMN-29%PT orientace (110). Byl pozorován systém antiparalelních domén. Obdobně jako u orientace (001) skládá se z větších

oblastí s převládajícím směrem polarizace (5-10 μm) a ploch velmi tenkých domén - Obrázek 61.



Obrázek 61: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (110) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

Stopy tenkých domének nemají žádný preferovaný směr, ani se nepodobají hadovitým proužkům viděným u orientace (001) - srovnej Obrázek 55 a Obrázek 62. Kvůli jejich velmi nepravidelnému tvaru se ani v detailu na hranici rozlišitelnosti metody nedá určit nějaká jejich střední šířka. V detailech získaných z různých míst vzorku se jejich tvar liší. Celkově se dá říci, že doménová struktura je tvořena velmi neuspořádanou nepravidelnou směsí antiparalelních domén P^I a P^V nebo P^{III} a P^{VII} . Nebyla nalezena žádná jasně identifikovatelná ferroelastická doménová stěna mezi těmito páry.



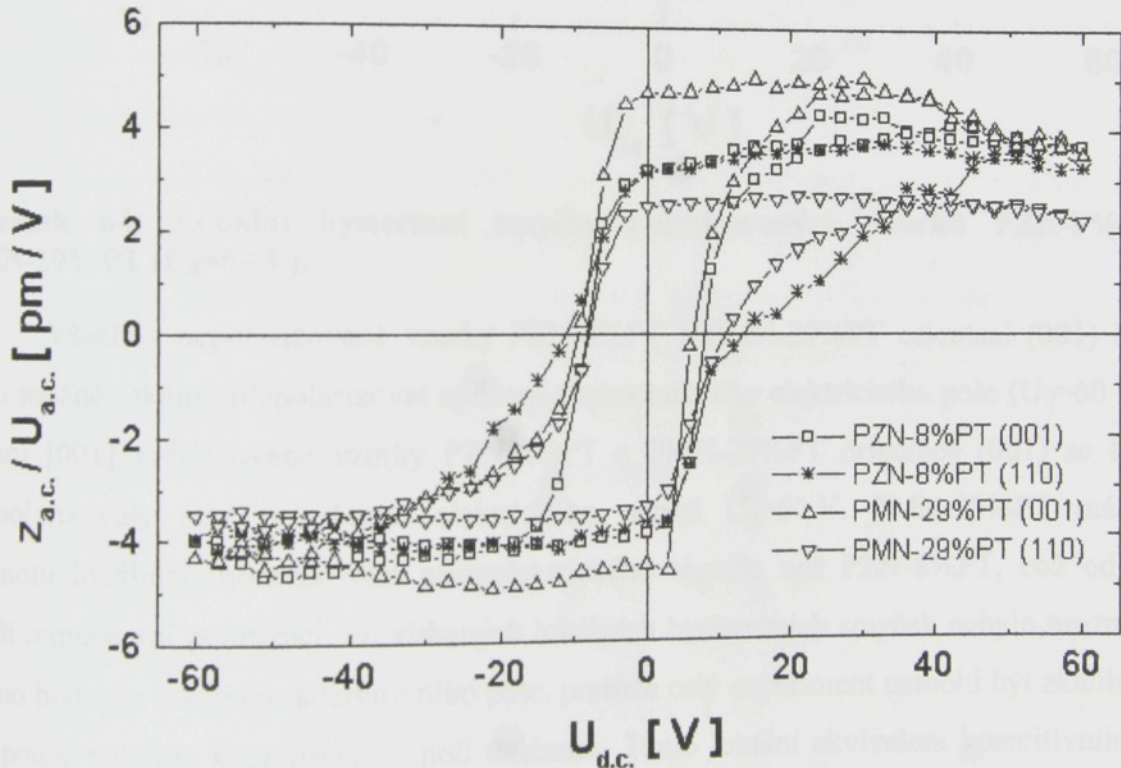
Obrázek 62: Detail SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (110) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

Polarizované vzorky

Byla studována také doménová struktura vzorků PMN-29%PT orientace (110) polarizovaných ve směru [110]. Bohužel, nebyly získány prakticky žádné informace, převážně kvůli vysokému šumu. Nebyly jasně detekovány žádné hranice mezi doménami. To svědčí buď o velmi tenkých doménách stejnoměrně rozložených po povrchu krystalu, jejichž šířka je menší než rozlišitelnost skanovacího hrotu, nebo o jednodoménovém stavu vzorku, čemuž ale neodpovídá pozorování optickou mikroskopií.

Lokální hysterezní smyčky

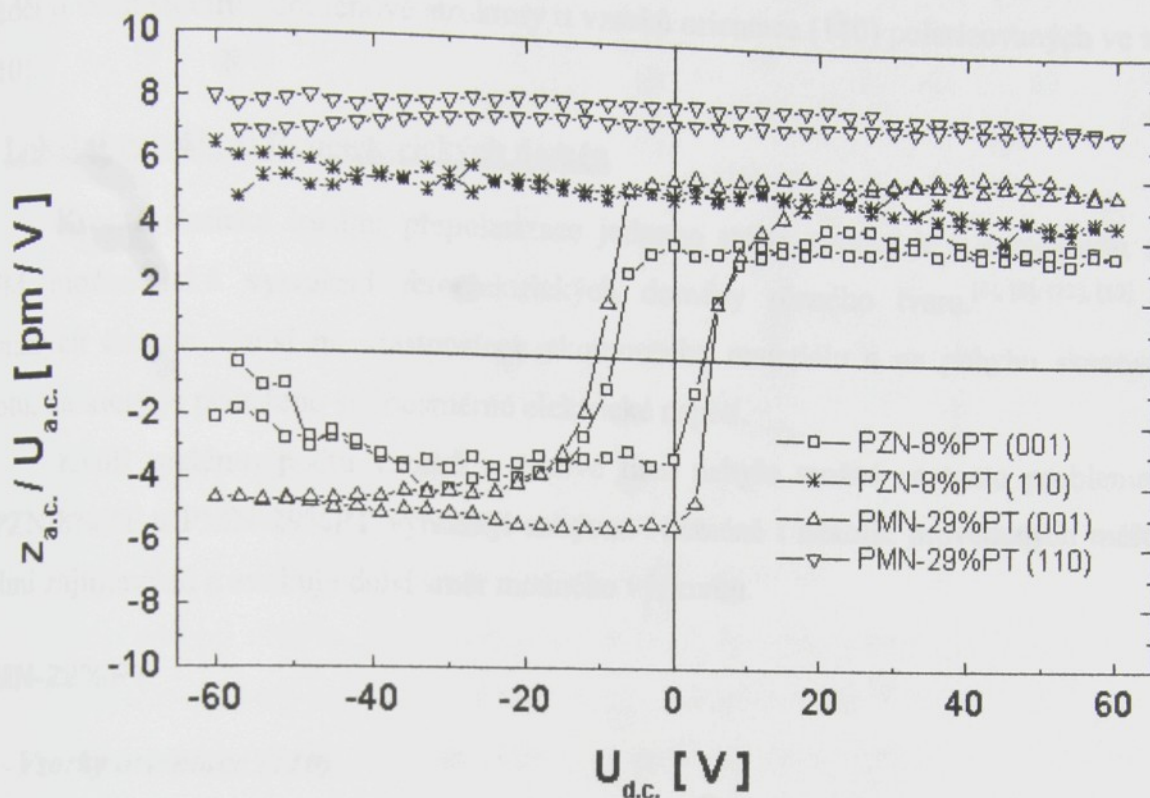
Další možností, kterou tento mód poskytuje, je lokální přepolarizace. Aplikací cyklicky se měnícího stejnosměrného elektrického pole a následným měřením normálové piezoelektrické odezvy lze získat příslušné lokální hysterezní smyčky odpovídající závislosti $P=P(E)$.



Obrázek 63: Lokální hysterezní smyčky nepolarizovaných vzorků PZN-8%PT a PMN-29%PT ($U_0=60$ V).

Stejnosměrné elektrické pole přivedené mezi skanovací hrot a spodní elektrodu se měnilo v cyklech od $-U_0$ k $+U_0$ a zpět s krokem 3 V a frekvencí 3,6 mHz. Následně byla měřena normálová piezoelektrická odezva (frekvence střídavého napětí byla 20 kHz). Bohužel stávající zařízení neumožňovalo provést kalibraci experimentu tak, aby se z velikosti detekovaného signálu daly přímo spočítat hodnoty efektivního piezoelektrického koeficientu

$d_{\perp}$ či příslušné složky polarizace. Obrázek 63 (nepolarizované vzorky) a Obrázek 64 (polarizované vzorky) ukazují získané lokální hysterezní smyčky.



Obrázek 64: Lokální hysterezní smyčky polarizovaných vzorků PZN-8%PT a PMN-29%PT ($U_0=60$ V).

Všechny nepolarizované vzorky PZN-8%PT a PMN-29%PT orientací (001) i (110) bylo možné lokálně přepolarizovat aplikací stejnosměrného elektrického pole ($U_0=60$ V). Ve směru [001] polarizované vzorky PZN-8%PT a PMN-29%PT orientace (001) se lokálně přepolarizovaly také přiložením elektrického napětí $U_0=60$ V. PMN-29%PT má vyšší hodnotu lokálního normálového piezoelektrického signálu než PZN-8%PT, což odpovídá vyšší remanentní polarizaci. Ze získaných lokálních hysterezních smyček nebylo možné určit přímo hodnotu lokálního koercitivního pole, protože celý experiment nemohl být zkalibrován, ale pouze veličinu koercitivnímu poli úměrnou. Tento lokální ekvivalent koercitivního pole mají oba materiály přibližně stejný. U vzorků PZN-8%PT a PMN-29%PT orientace (110) polarizovaných ve směru [110] je situace jiná. Přivedení stejnosměrného elektrického napětí $U_0=60$ V nestačí na lokální přepolarizaci vzorků. Aplikování vyššího elektrického napětí $U_0=120$ V umožnilo lokální přepolarizaci PMN-29%PT. Vzorek PZN-8%PT orientace (110) polarizovaný ve směru [110] nemohl být lokálně přepolarizován ani tímto vyšším napětím.* To je pravděpodobně důsledek toho, že Curiova teplota je vyšší pro PZN-8%PT než pro

* Vyšší elektrické napětí než 120 V nebylo možné na skanovací hrot přivést kvůli možnosti jeho zničení.

PMN-29%PT, proto i doménová struktura při pokojové teplotě (tedy dále od teploty fázového přechodu) je stabilnější. Nutnost použití vyšších elektrických napětí k lokální přepolarizaci svědčí o větší stabilitě doménové struktury u vzorků orientace (110) polarizovaných ve směru [110].

Lokální vytváření feroelektrických domén

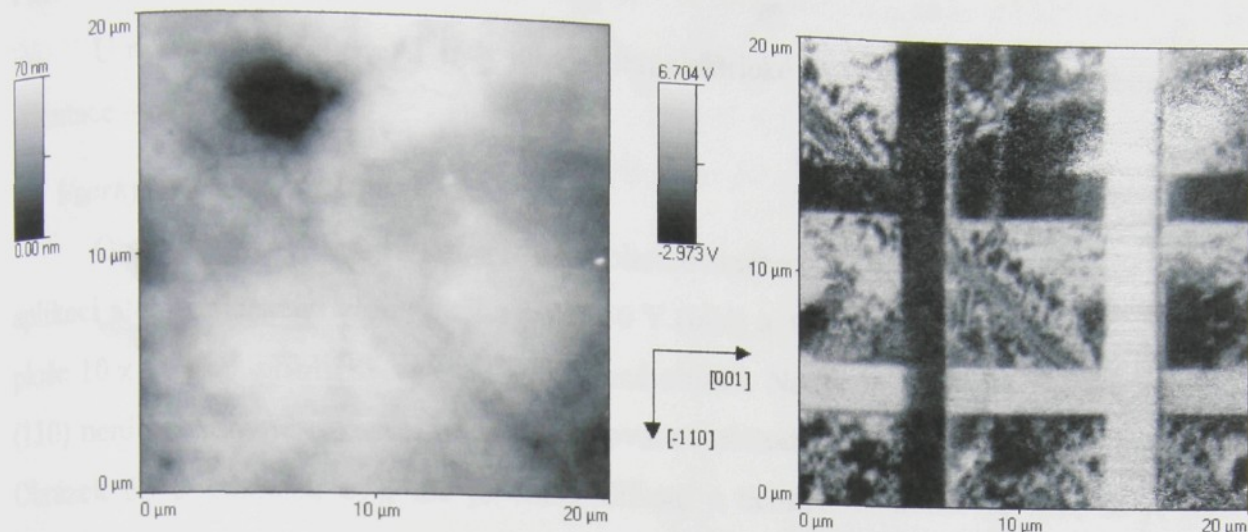
Kromě statické lokální přepolarizace jednoho místa vzorku je v kontaktním módu SFM možné také vytváření feroelektrických domény různého tvaru.^{[6], [8], [12], [13]} Tvar vzniklých domén závisí na vlastnostech zkoumaného materiálu a na pohybu skanovacího hrotu, na který je přiloženo stejnosměrné elektrické napětí.

Kvůli malému počtu vzorků a časové tísni nebylo možné se touto problematikou u PZN-8%PT a PMN-29%PT výrazněji zabývat. Nicméně i několik provedených měření je velmi zajímavých a evokuje další směr možného výzkumu.

PMN-29%PT

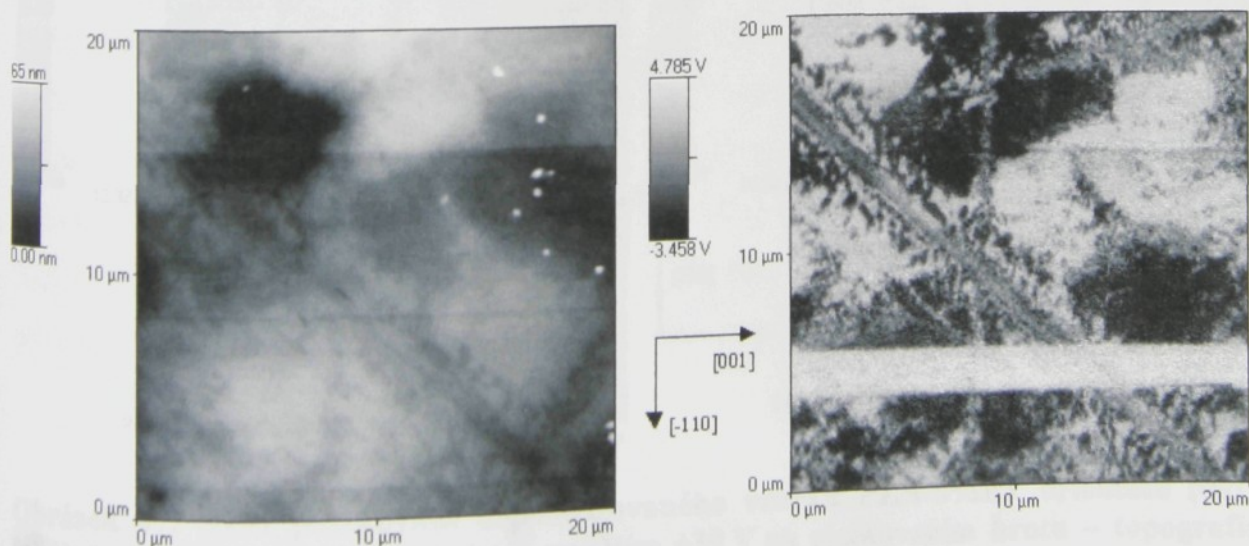
Vzorky orientace (110)

Ze vzorků materiálu PMN-29%PT bylo lokální vytváření feroelektrických domén provedeno pouze na nepolarizovaném vzorku orientace (110). Obrázek 65 vznikl po aplikaci stejnosměrného elektrického napětí 60 V na pohybující se skanovací hrot. Při pohybu skanovacího hrotu zleva-doprava vznikla soustava dvou vodorovných rovnoběžných proužků o šířce odpovídající oblasti, na které bylo napětí aplikováno. Černý proužek odpovídá elektrickému napětí +60 V na hrotu a bílý elektrickému napětí -60 V na hrotu. V oblasti mezi proužky stejnosměrné elektrické napětí přiloženo nebylo. Pak byl směr pohybu skanovacího hrotu změněn o 90° a opět aplikováno napětí +60 V a -60 V. Vznikly další dva, tentokrát svislé proužky. Kontrast (srovnáno s okolím) odpovídá bez jakýchkoliv pochyb antiparalelním doménám, které lze přepolarizovávat aplikací stejnosměrného elektrického napětí opačné polarity (viz. křížení proužků). Tvar rozhraní mezi antiparalelními doménami může být libovolný (Tabulka 12), tady vidíme, že rozhraní je rovné a odpovídá oblasti, v níž bylo aplikováno stejnosměrné elektrické napětí.



Obrázek 65: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (110) lokálně polarizovaného elektrickým napětím ± 60 V na skanovacím hrotu – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

Po přivedení nižšího elektrického napětí (± 30 V) v jiném místě studovaného vzorku bylo zjištěno, že domény odpovídající bílé barvě vznikají snadněji – Obrázek 66. Vytvořil se pouze jeden vodorovný proužek (bílý), který odpovídá přiloženému elektrickému napětí -30V. To by mohlo vypovídat o snazší polarizovatelnosti vzorku PMN-29%PT orientace (110) stejnosměrným elektrickým napětím v jednom směru. Avšak lokální polarizace v piezoelektrickém módu SFM se děje v silně nehomogenním elektrickém poli, které vzniká mezi malým hrotem nahoře a velkou elektrodou na celé spodní straně vzorku, a proto je obtížné vyslovovat nějaké přesnější závěry. Také při aplikaci vyšších napětí se rozdíl mezi oběma polaritami přivedeného napětí stírá – viz. Obrázek 65.



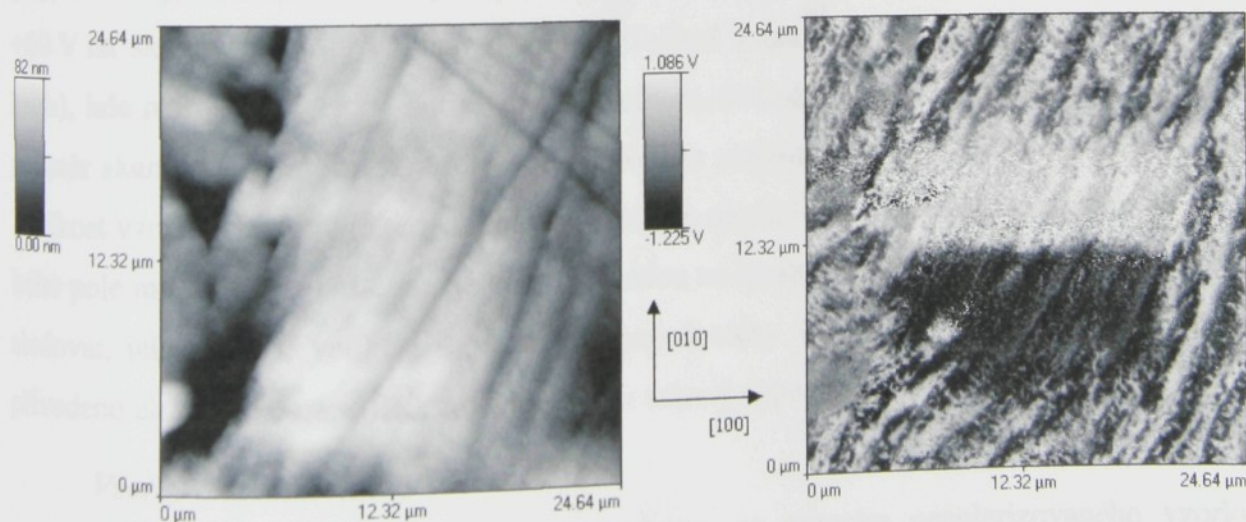
Obrázek 66: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (110) lokálně polarizovaného elektrickým napětím ± 30 V na skanovacím hrotu – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

PZN-8%PT

U materiálu PZN-8%PT byly lokální feroelektrické domény vytvořeny na obou typech orientace – (001) i (110).

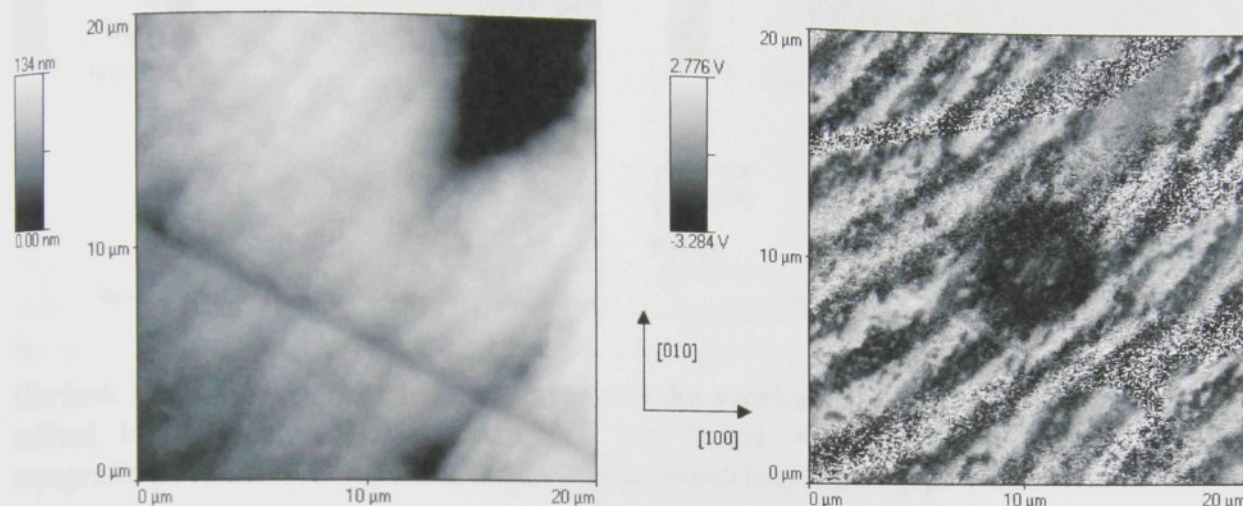
Vzorky orientace (001)

Obrázek 67 ukazuje situaci u nepolarizovaného PZN-8%PT orientace (001) po aplikaci stejnosměrného elektrického pole -30 V (bílá) a $+30\text{ V}$ (černá) na skanovací hrot na ploše $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}^2$ přibližně v centru zobrazené oblasti. Na rozdíl od PMN-29%PT orientace (110) není vodorovné rozhraní mezi polarizovanou oblastí a okolím rovné a hladké (srovnej Obrázek 65 a Obrázek 67), ale je velmi difusní a neostré. Dokonce se zdá, že je místy zpolarizovaná i část mimo plochu, na niž bylo přivedeno elektrické napětí. To však bude s největší pravděpodobností způsobeno optickým klamem, protože polarizovaná plocha hraničí se soustavou světlých a tmavých proužků – antiparalelních domén. Neostrost svislých hranic zapříčinil pohyb skanovacího hrotu. Hrot při skanování $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}^2$ skanuje příslušný rozsah konstantní rychlostí, těsně mimo tento rozměr se jeho pohyb zpomaluje až do zastavení, otáčí se směr pohybu a opět zrychluje na příslušnou nastavenou rychlost skanování. Proto existuje nepřesně definované okolí, ve kterém bylo také přiloženo stejnosměrné elektrické napětí. Defekt v levé dolní části polarizované plochy souvisí pravděpodobně s tvarem povrchu vzorku. Jak je vidět z topografie povrchu, v levé části se vyskytují výrazné povrchové nerovnosti, které mohly způsobit špatný kontakt hrotu s povrchem vzorku při polarizaci.



Obrázek 67: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) lokálně polarizovaného elektrickým napětím $\pm 30\text{ V}$ na skanovacím hrotu – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

Dále je patrná částečně zachovaná původní antiparalelní doménová struktura. To lze vysvětlit nedostatečností použitého stejnosměrného elektrického napětí ± 30 V. Vyšší elektrické napětí ± 60 V tento efekt zeslabilo, ale ještě úplně neodstranilo. Experiment s ještě vyšším elektrickým napětím na skanovacím hrotu nebyl vzhledem k nedostatku času realizován.



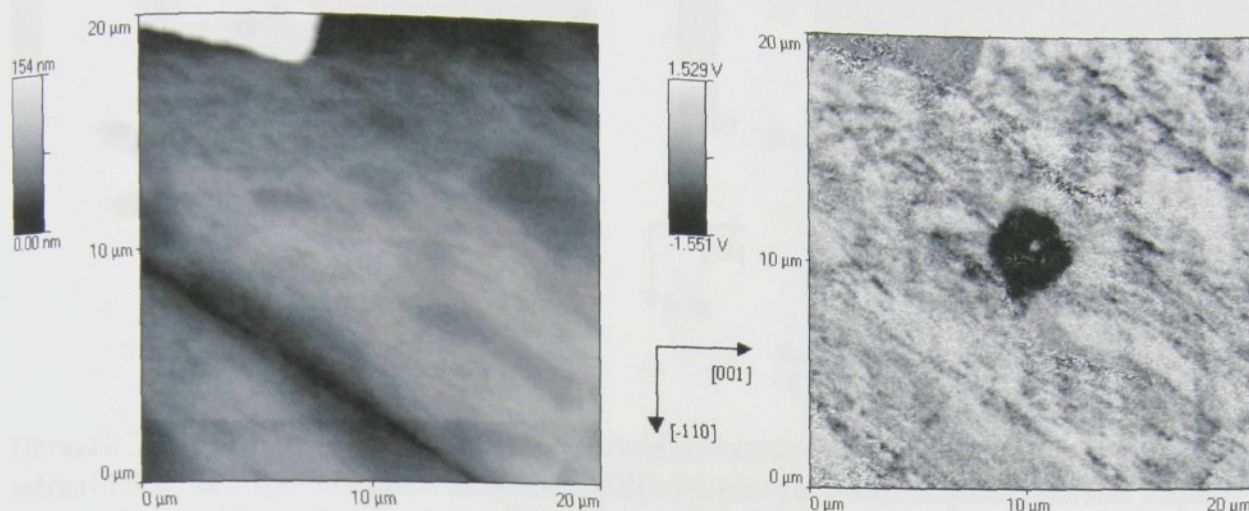
Obrázek 68: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) po měření lokálních hysterezních smyček (na konci $+60$ V na skanovacím hrotu) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

Obrázek 68 zachycuje jiný typ experimentu. Na všech vzorcích byly měřeny lokální hysterezní smyčky. Po jednom z těchto měření byl vyhotoven i následující snímek. Řada cyklů, kdy se pomalu měnilo stejnosměrné elektrické napětí přiložené v jednom bodě vzorku (viz. str. 88), byla přerušena po aplikaci maximální použité hodnoty elektrického napětí $+60$ V na skanovací hrot. Vznikla doména přibližně kruhového tvaru (Obrázek 68 – černý kruh), kde není patrná žádná antiparalelní struktura. Průměr domény je okolo $5 \mu\text{m}$, zatímco průměr skanovacího hrotu, na který bylo přiloženo stejnosměrné elektrické napětí, je $1 \mu\text{m}$. Velikost vzniklé domény je tedy mnohem větší. To souvisí se silnou nehomogenitou elektrického pole mezi malým hrotem a velkou elektrodou na spodní straně vzorku. Zajímavé by bylo sledovat, jak se mění velikost a tvar vznikající domény v závislosti na době, po kterou je přivedeno elektrické napětí. Časová tíseň opět takový experiment znemožnila.

Vzorky orientace (110)

Obrázek 69 ukazuje doménovou strukturu na povrchu nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) vzniklou taktéž přerušením měření hysterezních smyček po aplikaci maximální použité hodnoty elektrického napětí $+60$ V na skanovací hrot. Vznikla jasně zpolarizovaná oblast (černá barva) tentokrát ne kruhového tvaru. Rozhraní mezi ní a

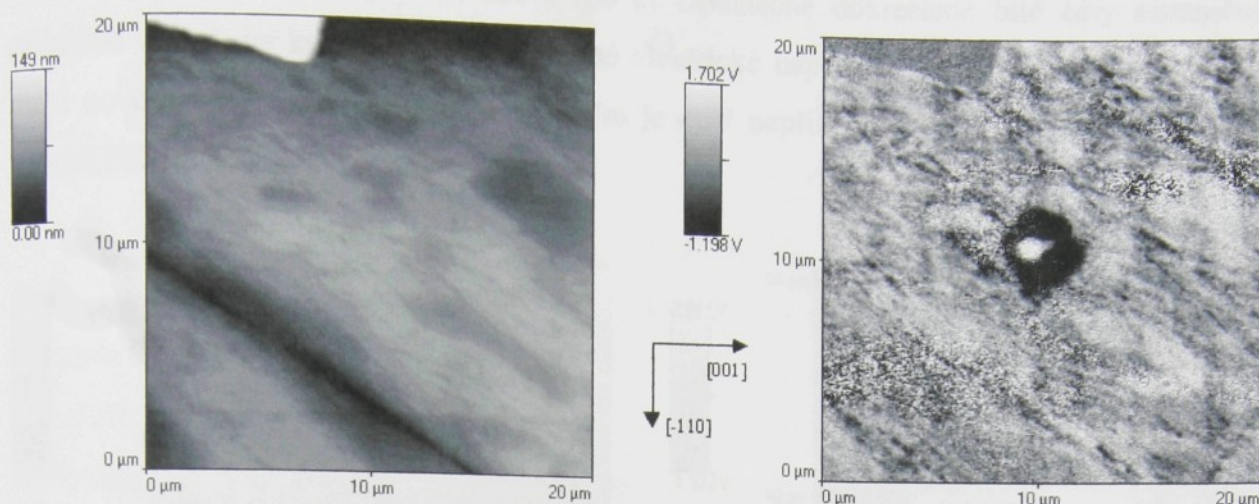
okolím je poměrně neostře a difusní (stejně jako hranice zpolarizované oblasti u orientace (001) - Obrázek 67).



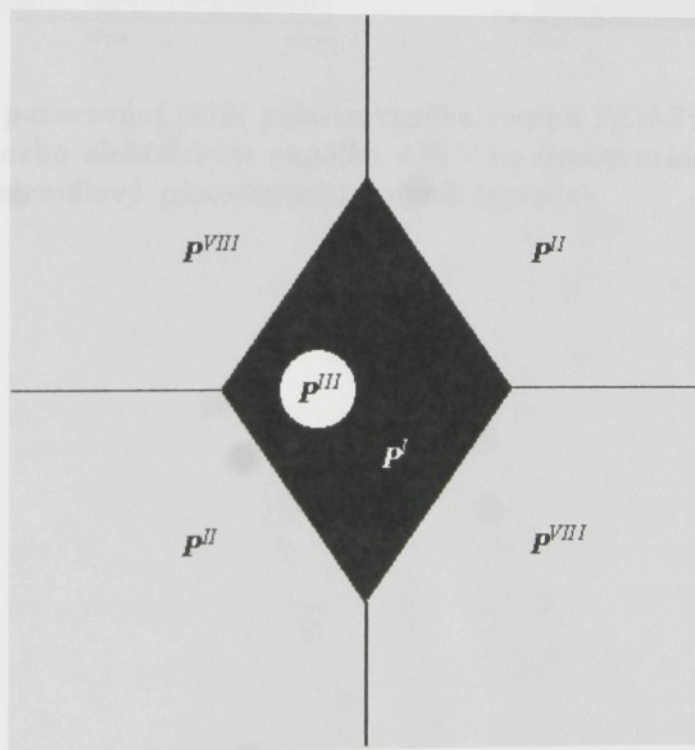
Obrázek 69: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) po měření lokálních hysterezních smyček (na konci +60 V na skanovacím hrotu) – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

Okolí má šedou barvu, což odpovídá druhému typu doménové struktury u tohoto materiálu (kombinace domén P^{II} , P^{IV} , P^{VI} a P^{VIII}). Přivedením elektrického pole ve směru [110] se mohou vytvořit domény P^{I} a P^{VII} (nebo P^{III} a P^{V} podle polarity elektrického napětí). Tyto domény ale již nemohou mít s okolím libovolnou hranici, protože se nejedná o domény antiparalelní, ale existují mezi nimi pevně definované doménové stěny (Tabulka 12). Rozhraní by tedy mělo být jasně definované a mít určitou orientaci. Protože je ale neostře, krátké a vzorek mohl být v držáku trochu pootočen, je obtížné doménovou strukturu analyzovat.

Obrázek 70 byl pořízen poté, co bylo na stojící skanovací hrot (dotýkající se povrchu vzorku ve výše popsané černé oblasti) přiloženo stejnosměrné elektrické napětí -60 V po dobu 5 s. Vznikla malá antiparalelní doména přibližně kruhového tvaru. Analýzu možné doménové struktury ukazuje Obrázek 71.



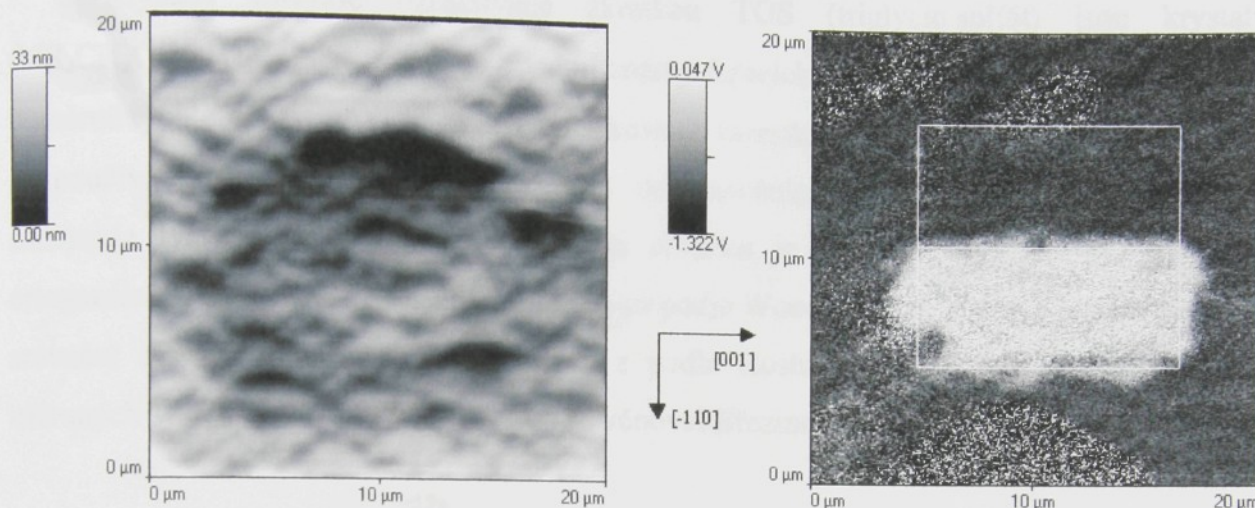
Obrázek 70: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) po měření lokálních hysterezních smyček a pětisekundovém pulsu stejnosměrného napětí – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).



Obrázek 71: Analýza možné doménové struktury nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) vzniklé po měření lokálních hysterezních smyček a aplikaci pětisekundového pulsu stejnosměrného napětí.

Vytvoření domén bylo zkoušeno také na [110] polarizovaném vzorku PZN-8%PT orientace (110). Můžeme vytvořit antiparalelní domény, které lze aplikací stejnosměrného elektrického napětí opačné polarity „přepisovat“. Hloubka takto vytvořených domén je menší než detekovaná oblast, a proto výsledný normálový piezoelektrický signál je blízký nule. Obrázek 72 ukazuje vytvořené domény – černá oblast odpovídá přiloženému napětí +30 V na

skanovací hrot a bílá napětí na hrotu -30 V. Dodatečně dokreslené bílé čáry ohraňují přibližně oblast, ve které bylo stejnosměrné elektrické napětí aplikováno. Skutečná hranice mezi nově vytvořenými doménami a okolím je opět nepříliš rovná a difusní (jako u všech vzorků PZN-8%PT).

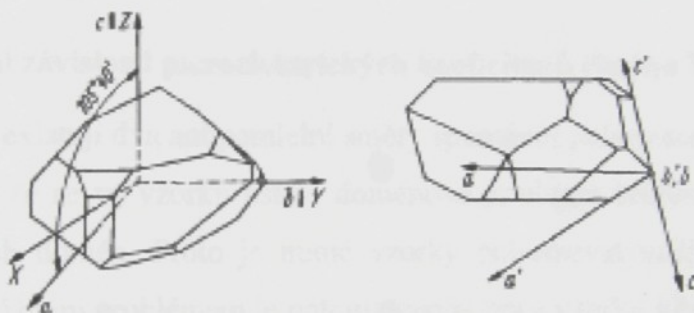


Obrázek 72: SFM pozorování [110] polarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (110) lokálně polarizovaného elektrickým napětím ± 30 V na skanovacím hrotu – topografie povrchu (vlevo) a normálový piezoelektrický signál (vpravo).

L-alaninem dopované TGS

Charakteristika materiálových vlastností krystalů TGS a LATGS

Krystaly obvykle označované zkratkou TGS (triglycin sulfát) jsou krystaly $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. Jedná se o velmi známý feroelektrický materiál, který lze snadno a poměrně rychle vypěstovat i ve velkých velikostech monokrystalů. K výrobě tohoto materiálu se používá metoda rychlostního pěstování ochlazováním vodného roztoku. Obrázek 73 zachycuje tvar krystalu TGS. V levé části obrázku je krystal s vyznačeným systémem ortogonálních os X, Y, Z a krystalografických os podle Wooda a, b, c . V pravé části obrázku je srovnání systému podle Wooda (a, b, c) a podle Hoshina (a', b', c').^[50] Systematizaci užívaných systémů krystalografických os se věnoval Březina.^[51]

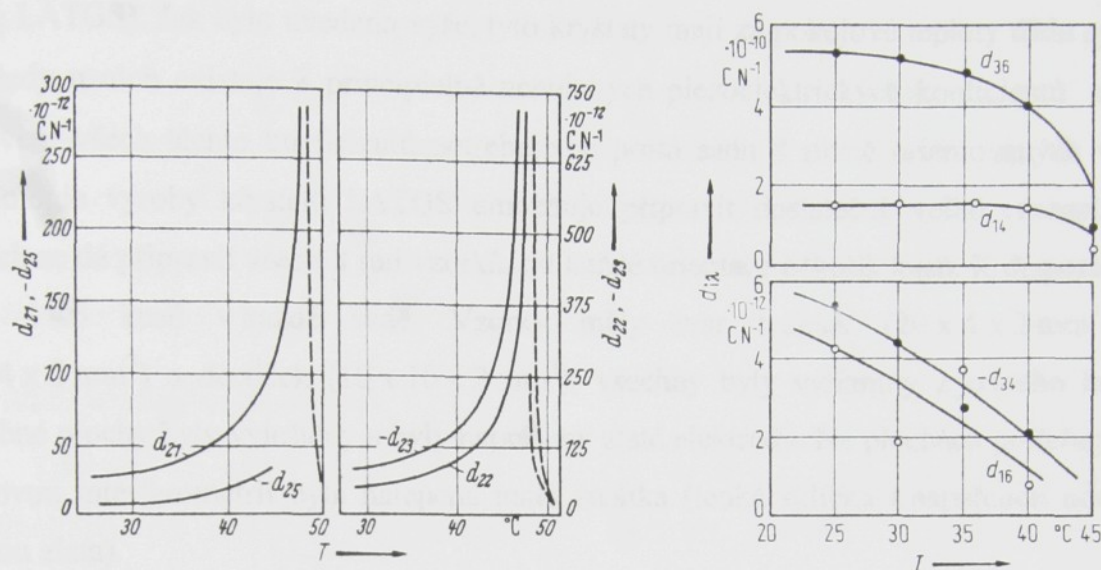


Obrázek 73: Krystal TGS s vyznačením systémů os.

TGS krystalizuje v monoklinické soustavě, za pokojové teploty má třídu symetrie 2. Nad Curieovou teplotou ($\sim 49^\circ\text{C}$) se třída symetrie mění na $2/m$. Přechod mezi paraelektrickou a feroelektrickou fází je typickou ukázkou přechodu druhého druhu. Spontánní polarizace $\vec{P}_s$ vzniká podél dvojčetné polární osy b . Mřížkové parametry (ve značení dle Hoshina) jsou při pokojové teplotě $a' = 941$ pm, $b' = 1264$ pm, $c' = 573$ pm and $\beta = 110^\circ 23'$.^[52]

Krystaly TGS jsou široce využívány zejména díky svým pyroelektrickým vlastnostem při výrobě detektorů pracujících v infračervené oblasti a zobrazovacích systémů. Mezi výhody tohoto materiálu patří vysoké hodnoty pyroelektrického koeficientu a měrného elektrického odporu, nízká hodnota dielektrické permitivity a především jednoduchost výroby dostatečně velkých krystalů vysoké kvality. Některé materiálové vlastnosti TGS jsou uvedeny na předchozích stránkách - Tabulka 4, Tabulka 5. Obrázek 74 udává teplotní závislosti

piezoelektrických koeficientů TGS.^[50] Mezi nevýhody tohoto materiálu patří hydroskopičnost a vodorozpustnost, což vede k nutnosti používání speciálních vodotěsných pouzder.



Obrázek 74: Teplotní závislosti piezoelektrických koeficientů čistého TGS.

Pro čisté TGS existují dva antiparalelní směry spontánní polarizace. Princip minimální energie vede k tomu, že se ve vzorku ustaví doménová struktura tvořená přibližně stejným počtem antiparalelních domén. Proto je nutné vzorky polarizovat vnějším stejnosměrným elektrickým polem. Vážným problémem je potom depolarizace vzorků s časem.^[53]

Dopování čistého TGS různými látkami nebo radiační ozařování způsobuje vznik efektivního vnitřního elektrického pole.^{[54]-[59]} Ukázalo se, že TGS je materiál s velkým potenciálem ke zdokonalování. Materiálové vlastnosti modifikovaných krystalů (LATGS, LLTGS, DTGS, TGSP, TGSK, Pt + TGS, ...) byly ve většině případů lepší než u čistého TGS.

Je dobře známo, že dopování TGS L- α -alaninem ($C_3H_7O_2N$) má za následek vznik silného vnitřního elektrického pole v krystalu. Toto elektrické pole je natolik stabilní, že monokrystaly LATGS jsou permanentně polarizované ve směru monoklinické osy b . Pod Curieovou teplotou ($T_C \sim 49^\circ C$) jsou krystaly monodoménové, čímž odpadá nutnost dodatečné polarizace a problémy s depolarizací vzorků. Velikost vnitřního elektrického pole silně závisí na koncentraci L- α -alaninu.^[55] Materiálové vlastnosti krystalů LATGS byly zkoumány celou řadou autorů, obzvláště jejich pyroelektrické vlastnosti^{[54], [60], [61]}, dielektrické vlastnosti^{[62], [63]} a teplotní roztažnost^[64]. Informace ohledně piezoelektrických vlastností LATGS jsou nekompletní.^{[50], [65]}

Popis vzorků LATGS

Věnovala jsem se výzkumu 0.168% LATGS (chromatografie: 168 mg L-alaninu ve 100 g LATGS). Jak bylo uvedeno výše, tyto krystaly mají za pokojové teploty třídu symetrie 2, a tedy u nich existuje 8 principiálně nenulových piezoelektrických koeficientů $d_{i\lambda}$. Pro stanovení všech těchto koeficientů potřebujeme proto sadu 8 různě orientovaných vzorků. technologie výroby krystalů LATGS umožňuje připravit dostatečně velké exempláře, ze kterých se dá připravit všech 8 sad vzorků, od každé orientace několik kusů. K dispozici jsem měla 3 - 5 kusů v každé sadě. Vzorky měly tvar tyčinek ($20 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ nebo $10 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$) a destiček ($10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$), všechny byly vyříznuty z jednoho krystalu, potřebné plochy byly vyleštěny a byly naprášeny zlaté elektrody. Na plochách potřebných pro laserovou interferometrii byla nalepena malá zrcátka (tenká sklíčka s napařenou odrazivou vrstvou zlata).

Tabulka 15 popisuje orientace vzorků v jednotlivých sadách a vztahy mezi měřeným efektivním piezoelektrickým koeficientem d^{eff} a základními krystalografickými piezoelektrickými koeficienty pro monoklinickou soustavu $d_{i\lambda}$. Základem výpočtů je transformace (otočení) souřadného systému – viz. Přílohy str. 127.^{[66], [67]}

Sada č.	Orientace vzorku	Tvar vzorku	Elektrody $\perp$ na	d^{eff}
1	(YX)	tyčinka	tloušťku	$d^{\text{eff}} = d_{21} $
2	(YZ)	tyčinka	tloušťku	$d^{\text{eff}} = d_{23} $
3	(YXt)-45°	tyčinka	tloušťku	$d^{\text{eff}} = (d_{21} + d_{23} + d_{25})/2 $
4	(ZXt)-45°	tyčinka	tloušťku	$d^{\text{eff}} = d_{36}/2 $
5	(ZXt)-45°	destička	délku	$d^{\text{eff}} = (d_{21} + d_{22} \pm d_{16}) \cdot \sqrt{2}/4 $
6	(XYt)+45°	tyčinka	tloušťku	$d^{\text{eff}} = d_{14}/2 $
7	(XYt)+45°	destička	délku	$d^{\text{eff}} = (d_{22} + d_{23} \pm d_{34}) \cdot \sqrt{2}/4 $
8	(XYl) ϕ	tyčinka	délku	$d^{\text{eff}} = d_{22} $

Tabulka 15: Vzorky LATGS pro měření piezoelektrických koeficientů $d_{i\lambda}$.

Piezoelektrické koeficienty určené laserovou interferometrií

K určování hodnot všech 8 nenulových piezoelektrických koeficientů $d_{i\lambda}$ byly využity dva typy interferometru. Dvoupaprskový Mach-Zenderův interferometr sloužil k měření při pokojové teplotě. Tento typ interferometru dává přesnější výsledky, protože je eliminován vliv ohybu či posunutí vzorku jako celku. Pro měření teplotních závislostí jednotlivých piezoelektrických koeficientů je nutné umístit nezbytné části interferometru do kryostatu, což značně zmenšuje prostor pro vzorky. Vzhledem k velikostem vzorků mohl být použit pouze modifikovaný jednopaprskový Michelsonův interferometr (viz. str. 39).

Měření při pokojové teplotě

Tabulka 16 uvádí data získaná měřením ve dvoupaprskovém Mach-Zenderově interferometru při pokojové teplotě ($\sim 20^\circ\text{C}$). Z analýzy přesnosti měření při stávajícím přístrojovém vybavení vyplývá, že relativní chyba přímo měřených piezoelektrických koeficientů d_{21} , d_{22} , d_{23} , d_{14} a d_{36} je menší než 4%. Kromě chyby měření způsobené měřicími přístroji by bylo třeba započítat ještě další efekty – vliv uchycení vzorku v držáku, kvalitu interferenčního obrazce, odraz světla na optických elementech ..., které jdou velmi těžko přesněji vyčíslit. Proto zde uvedená hodnota relativní chyby 4% je minimální možná hodnota, ve skutečnosti je relativní chyba určení $d_{i\lambda}$ větší (5-10%).

	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{14}	d_{16}	d_{25}	d_{34}	d_{36}
$d_{i\lambda} [\text{pC/N}]$	3.9	19	-38	2.0	11	-40	-4.2	5.4

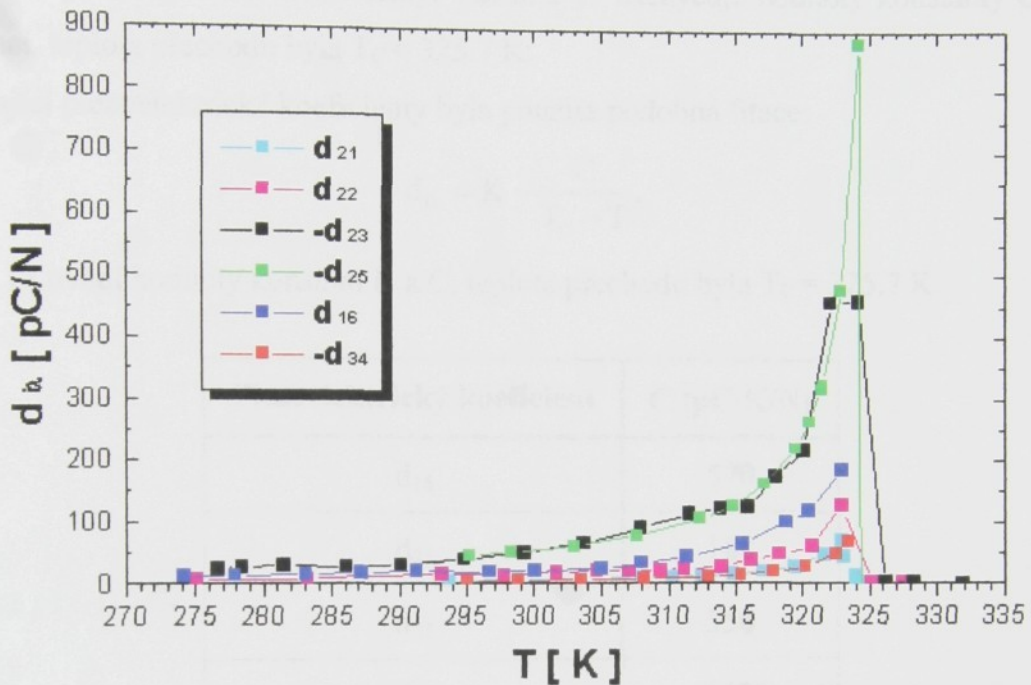
Tabulka 16: Hodnoty piezoelektrických koeficientů LATGS při pokojové teplotě.

Na měřené hodnoty má vliv mimo jiné také použitá frekvence budícího harmonického signálu. Je nezbytné použít frekvence mnohem nižší než první rezonanční frekvence vzorku (resp. použitého držáku). Při měření byly použity frekvence v rozsahu 0,5 - 1,5 kHz. V tomto frekvenčním oboru je vliv frekvence na získané výsledky malý. V tabulce uvedená data se vztahují k frekvenci $f=1 \text{ kHz}$.

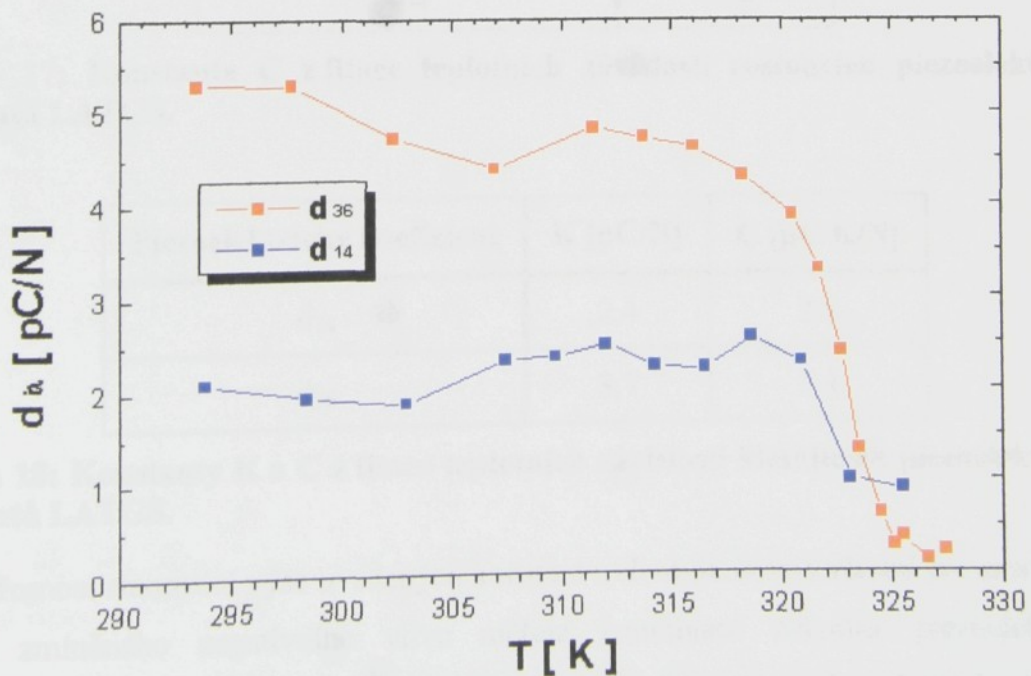
Piezoelektrické koeficienty d_{16} , d_{25} a d_{34} nemohou být měřeny přímo, ale vždy v kombinaci s dalšími koeficienty (viz. Tabulka 15). To má negativní vliv na přesnost získaných výsledků a komplikuje to zejména vyhodnocování teplotních závislostí těchto piezoelektrických koeficientů.

Měření teplotních závislostí

Výsledky měření teplotních závislostí piezoelektrických koeficientů jsou zachyceny na následujících grafech. Hodnoty (resp. absolutní hodnoty) piezoelektrických koeficientů d_{16} , d_{21} , d_{22} , d_{23} , d_{25} a d_{34} s rostoucí teplotou rostou, zatímco hodnoty piezoelektrických koeficientů d_{14} a d_{36} s rostoucí teplotou klesají.



Obrázek 75: Teplotní závislosti piezoelektrických koeficientů LATGS (rostoucích s teplotou).



Obrázek 76: Teplotní závislosti piezoelektrických koeficientů LATGS (klesajících s teplotou).

V detailních obrázcích teplotních závislostí jednotlivých piezoelektrických koeficientů jsou plnou červenou čarou vykresleny křivky odpovídající fitaci získaných dat podle Curie-Weissova zákona:

$$d_{i\lambda} = \frac{C}{T_C - T} \quad (50)$$

pro rostoucí piezoelektrické koeficienty. Tabulka 17 zachycuje hodnoty konstanty C získané touto fitací, teplota přechodu byla $T_C = 325.7$ K.

Pro klesající piezoelektrické koeficienty byla použita podobná fitace:

$$d_{i\lambda} = K - \frac{C}{T_C - T}. \quad (51)$$

Tabulka 18 uvádí hodnoty konstant K a C , teplota přechodu byla $T_C = 325.7$ K.

Piezoelektrický koeficient	C [pC·K/N]
d_{16}	570
d_{21}	188
d_{22}	350
d_{23}	-1470
d_{25}	-1354
d_{34}	-156

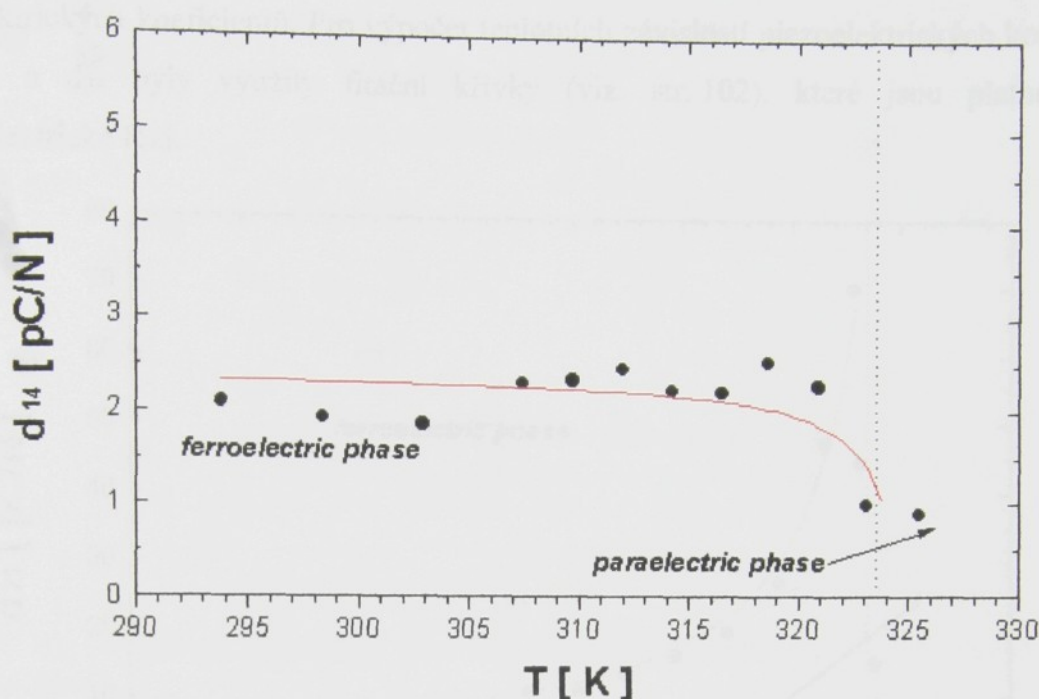
Tabulka 17: Konstanta C z fitace teplotních závislostí rostoucích piezoelektrických koeficientů LATGS.

Piezoelektrický koeficient	K [pC/N]	C [pC·K/N]
d_{14}	2.4	2.5
d_{36}	8.7	5.4

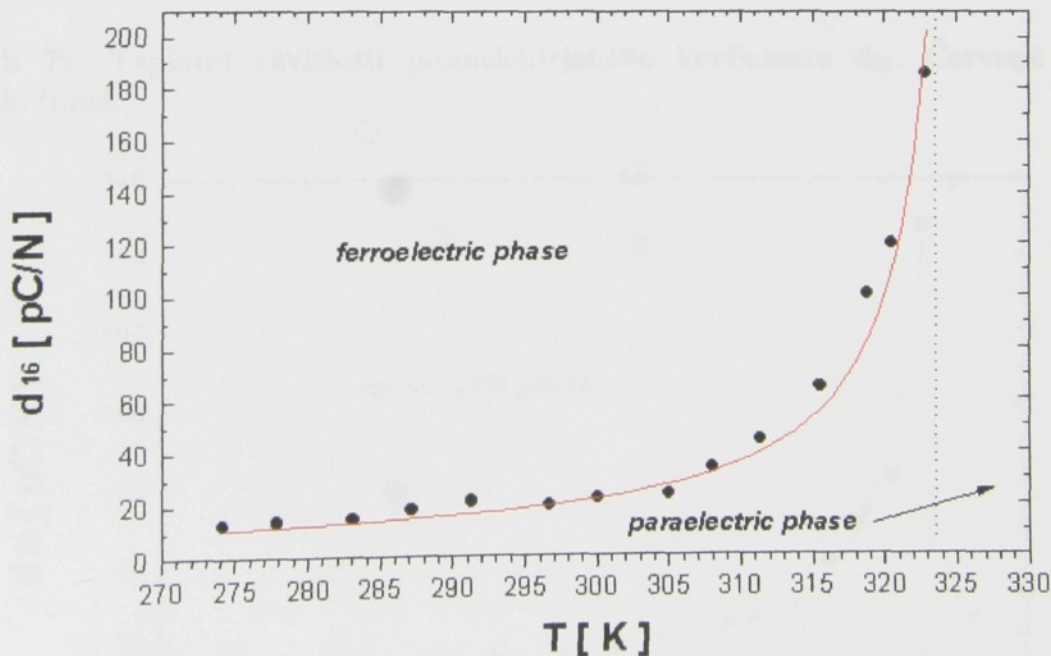
Tabulka 18: Konstanty K a C z fitace teplotních závislostí klesajících piezoelektrických koeficientů LATGS.

Přesnost stanovení výše uvedených konstant ovlivňuje kromě vlastní přesnosti měření a dříve zmíněného negativního vlivu měření kombinace několika piezoelektrických koeficientů také množství měřených dat zejména v blízkosti fázového přechodu. Množství uskutečnitelných měření kromě značné časové náročnosti celého experimentu snižovala

nestabilita použitého laseru. Po několika hodinách práce přestávala být vlnová délka stabilizovaná a měření bylo proto nutné ukončit.



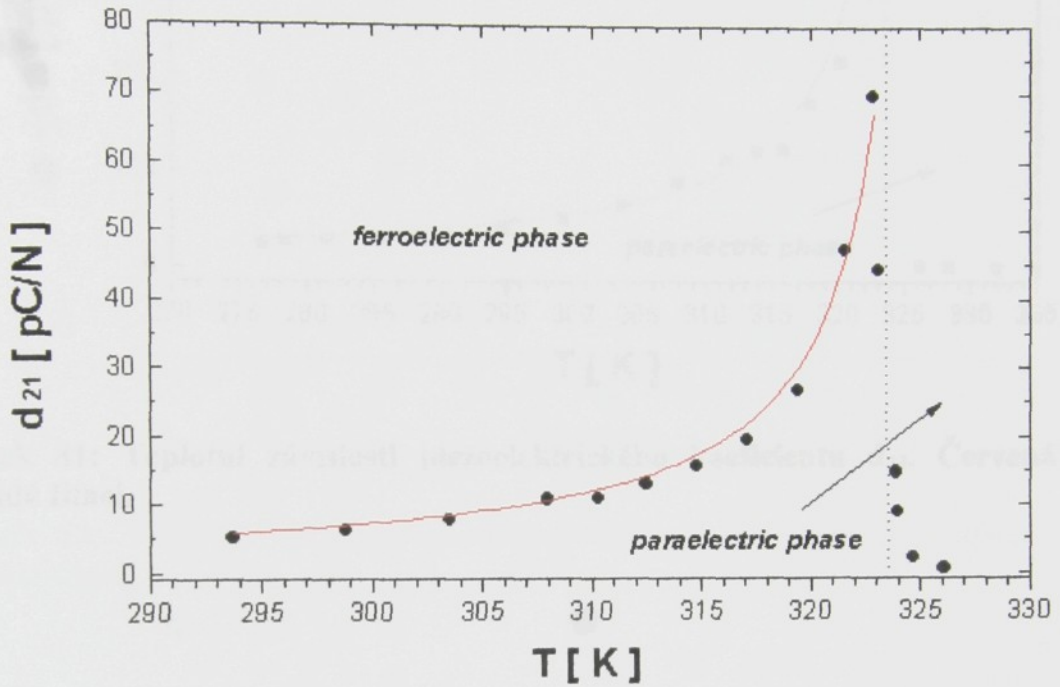
Obrázek 77: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{14} . Červená křivka odpovídá fitaci.



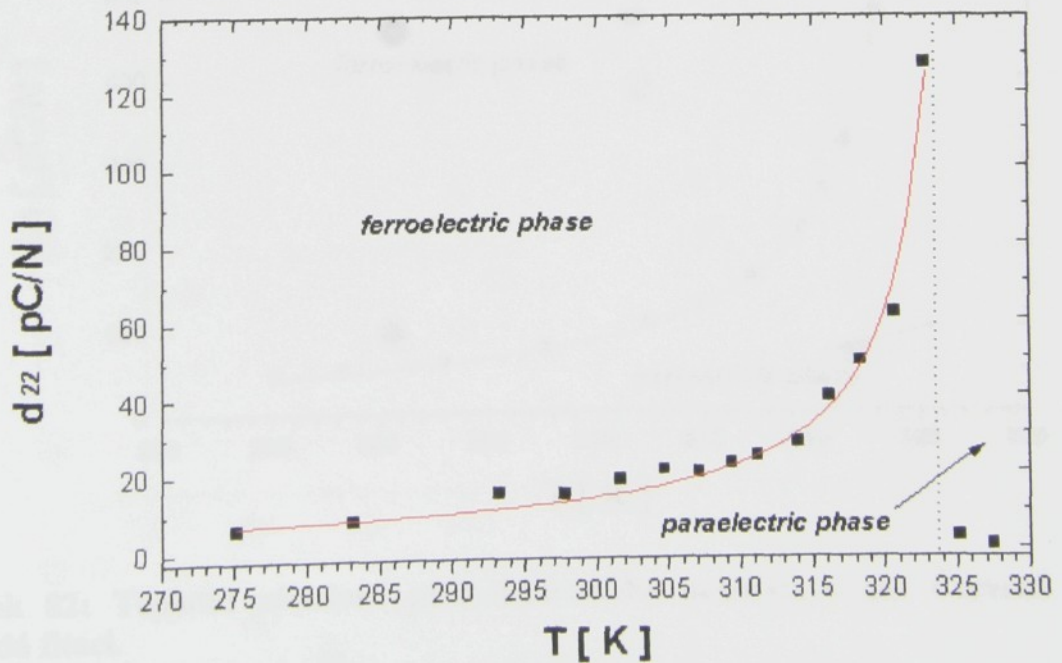
Obrázek 78: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{16} . Červená křivka odpovídá fitaci.

Na obrázcích týkajících se piezoelektrických koeficientů d_{16} , d_{25} a d_{34} nejsou v paraelektrické fázi vynesena žádná naměřená data (Obrázek 78, Obrázek 82 a Obrázek 83).

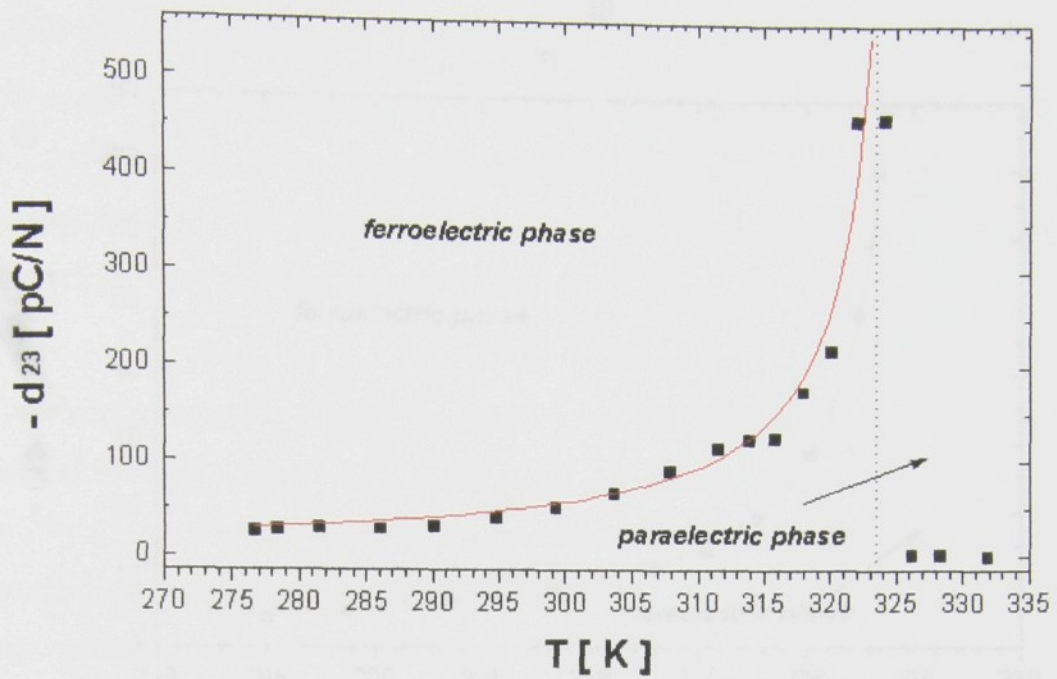
Jak již bylo uvedeno dříve, tyto piezoelektrické koeficienty nejsou měřené přímo (viz. Tabulka 15). Pro stanovení jejich velikosti potřebujeme znát hodnoty několika dalších piezoelektrických koeficientů. Pro výpočet teplotních závislostí piezoelektrických koeficientů d_{16} , d_{25} a d_{34} byly využity fitační křivky (viz. str. 102), které jsou platné pouze ve ferroelektrické fázi.



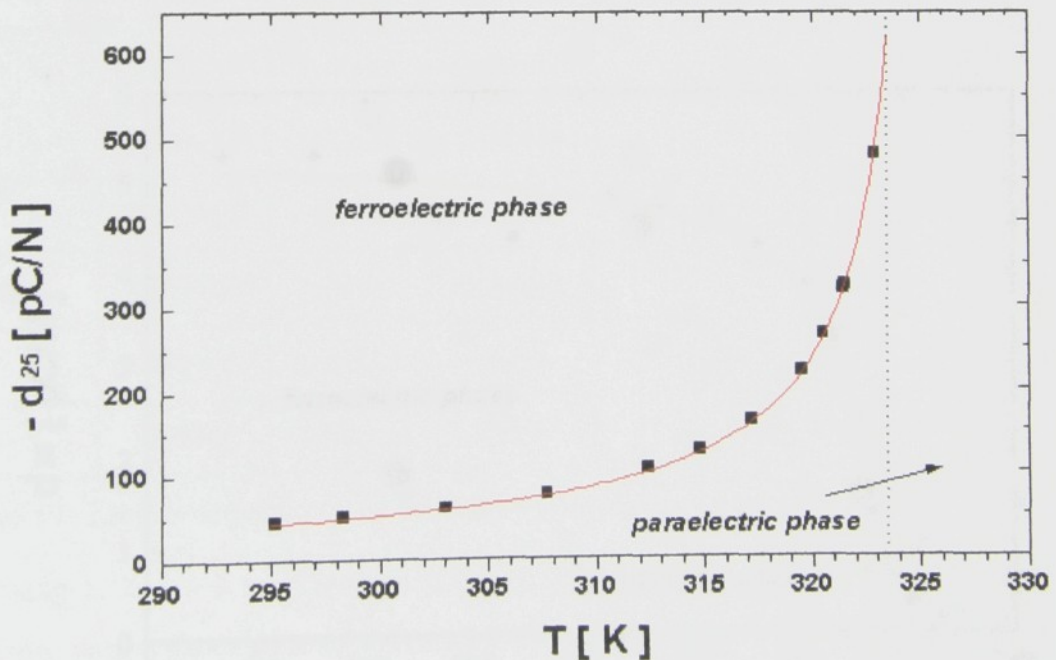
Obrázek 79: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{21} . Červená křivka odpovídá fitaci.



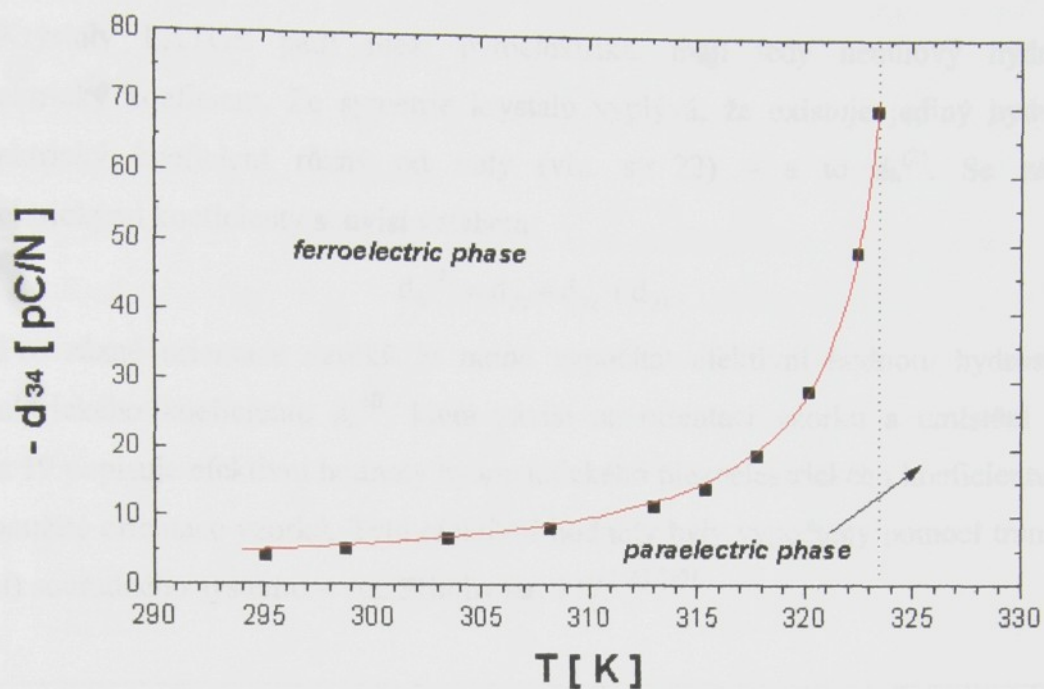
Obrázek 80: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{22} . Červená křivka odpovídá fitaci.



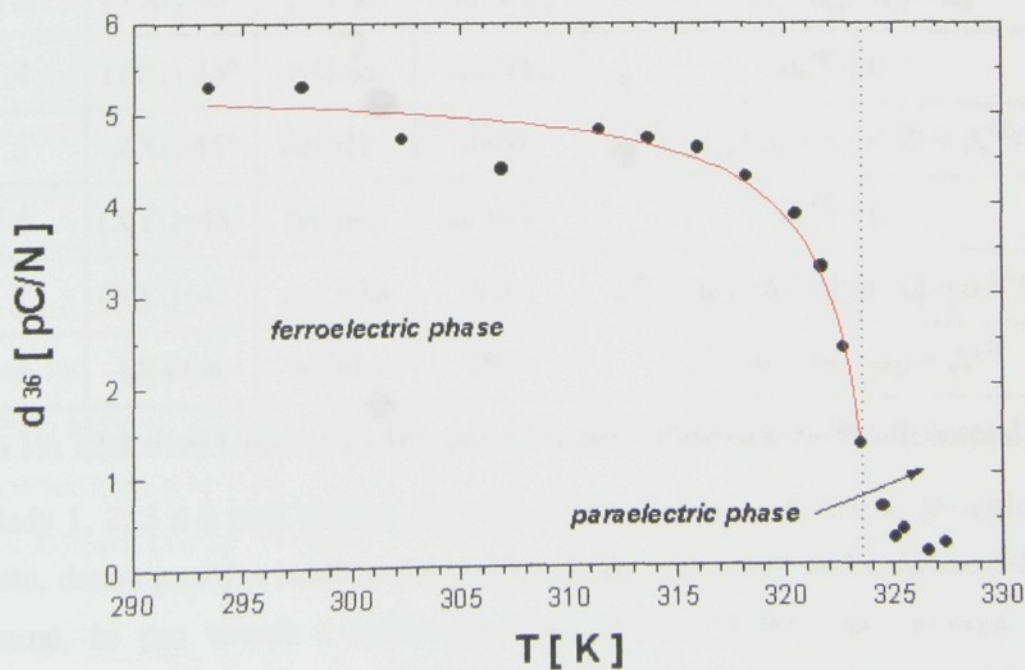
Obrázek 81: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{23} . Červená křivka odpovídá fitaci.



Obrázek 82: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{25} . Červená křivka odpovídá fitaci.



Obrázek 83: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{34} . Červená křivka odpovídá fitaci.



Obrázek 84: Teplotní závislosti piezoelektrického koeficientu d_{36} . Červená křivka odpovídá fitaci.

Hydrostatický piezoelektrický koeficient d_h

Krystaly LATGS patří mezi pyroelektrika, mají tedy nenulový hydrostatický piezoelektrický koeficient. Ze symetrie krystalu vyplývá, že existuje jediný hydrostatický piezoelektrický koeficient různý od nuly (viz. str. 22) – a to $d_h^{(2)}$. Se základními piezoelektrickými koeficienty souvisí vztahem:

$$d_h^{(2)} = d_{21} + d_{22} + d_{23}. \quad (52)$$

Pro různé orientace vzorků je nutné vypočítat efektivní hodnotu hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h^{eff} , která závisí na orientaci vzorku a umístění elektrod. Tabulka 19 popisuje efektivní hodnoty hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h^{eff} pro mnou použité orientace vzorků. Tyto efektivní hodnoty byly vypočteny pomocí transformace (otočení) souřadného systému – viz. Přílohy str. 127.^{[66], [67]}

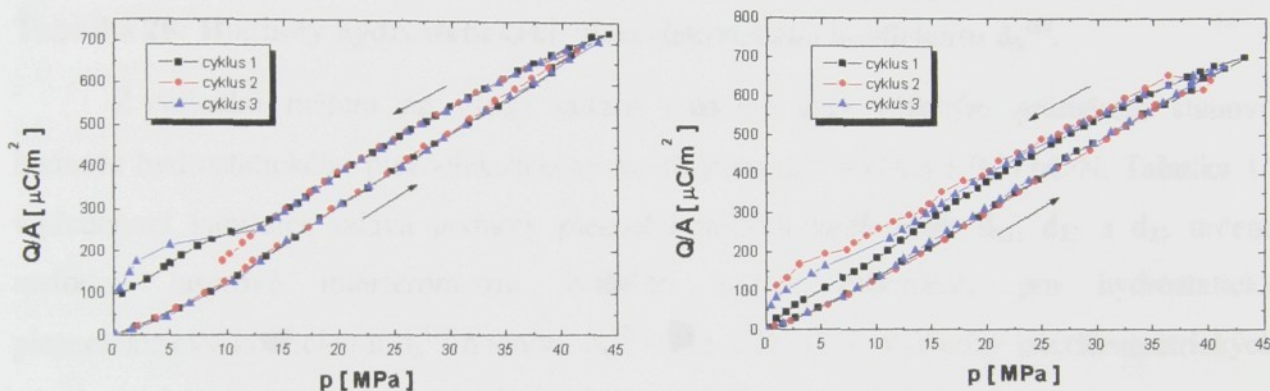
Sada č.	Orientace vzorku	Tvar vzorku	Elektrody ⊥ na	d_h^{eff}
1	(YX)	tyčinka	tloušťku	$d_h^{\text{eff}} = d_{21} + d_{22} + d_{23} = d_h^{(2)}$
2	(YZ)	tyčinka	tloušťku	$d_h^{\text{eff}} = d_{21} + d_{22} + d_{23} = d_h^{(2)}$
3	(YXt)-45°	tyčinka	tloušťku	$d_h^{\text{eff}} = d_{21} + d_{22} + d_{23} = d_h^{(2)}$
4	(ZXt)-45°	tyčinka	tloušťku	$d_h^{\text{eff}} = 0$
5	(ZXt)-45°	destička	délku	$d_h^{\text{eff}} = (d_{21} + d_{22} + d_{23}) / \sqrt{2} = d_h^{(2)} / \sqrt{2}$
6	(XYt)+45°	tyčinka	tloušťku	$d_h^{\text{eff}} = 0$
7	(XYt)+45°	destička	délku	$d_h^{\text{eff}} = (d_{21} + d_{22} + d_{23}) / \sqrt{2} = d_h^{(2)} / \sqrt{2}$
8	(XYl)φ	tyčinka	délku	$d_h^{\text{eff}} = d_{21} + d_{22} + d_{23} = d_h^{(2)}$

Tabulka 19: Efektivní hodnoty hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h^{eff} .

Sady 1, 2, 3 a 8 mají stejnou hodnotu efektivního hydrostatického piezoelektrického koeficientu, danou prostým součtem piezoelektrických koeficientů podle výrazu (52). Je tedy jasné patrné, že pro vzorek s elektrodami kolmými na polární osu nezávisí hodnota efektivního hydrostatického piezoelektrického koeficientu na orientaci ostatních ploch vzorku. Na vzorky ze sad 4 a 6 nemá hydrostatický tlak vliv, efektivní hydrostatický piezoelektrický koeficient je roven nule. Sady 5 a 7 dávají také shodné výsledky, efektivní hydrostatický piezoelektrický koeficient je $\sqrt{2}$ -krát menší než $d_h^{(2)}$.

Proměřeny byly sady 1, 2, 3, 5 a 8. Měření na sadách 4 a 6 nemá smysl, efektivní hydrostatický piezoelektrický koeficient by měl být roven nule a měřili bychom proto pouze šum. Měření na sadě 7 by dávalo stejné výsledky jako na sadě 5, z provozních důvodů (vytíženost laboratoře) se neuskutečnilo.

Metodika měření a následného výpočtu byla popsána dříve (str. 22 a dále). Z každé sady bylo náhodně vybráno několik vzorků, které byly podrobeny několika tlakovým cyklům. Některé vzorky byly testovány opakovaně v rozmezí několika týdnů. Reprodukovatelnost výsledků je velmi dobrá, nebyl patrný ani žádný časový vývoj hydrostatického piezoelektrického koeficientu.



Obrázek 85: Závislost plošné hustoty náboje na hydrostatickém tlaku pro vzorky LATGS (#13 vlevo, #21 vpravo) ve třech cyklech.

Obrázek 85 zachycuje tři tlakové cykly provedené na vzorcích #13 a #21. Tlak se měnil ve směru šipek. Pro vlastní vyhodnocování byla použita data získaná při zvyšování hydrostatického tlaku. Data při snižování hydrostatického tlaku jsou obtížněji reprodukovatelná kvůli technické realizaci snižování tlaku.*

Tabulka 20 shrnuje výsledky měření hydrostatického piezoelektrického koeficientu $d_h^{(2)}$. Data pro jednotlivé sady vzorků byla získána váženými průměry dat od jednotlivých vzorků dané sady.[†] Z rozboru přesnosti měření se ukazuje, že největší podíl na celkové chybě měření pochází ze stanovení plochy elektrod. Při použití běžného mikrometru se relativní chyba vypočtené plochy elektrod pohybuje v rozmezí 0,5-5 % v závislosti na velikosti

* Snižování tlaku je realizováno odpouštěním oleje z tlakové komory přes jehlový ventil do zásobníku oleje. Při tomto způsobu není dodržen konstantní krok a rychlost snižování tlaku. S tím souvisí i mnohem větší změny teploty během měření.

[†] U sady 7 platí pro $d_h^{(2)}$ vztah $d_h^{(2)} = d_h^{\text{eff}} \cdot \sqrt{2}$.

jednotlivých rozměrů. Z tohoto důvodu je největší chybou zatíženo měření na vzorcích s menší plochou elektrod (sady 5, 7 a 8).

Sada číslo	$d_h^{(2)}$ [pC/N]
1	$17,0 \pm 0,7$
2	$15,2 \pm 0,6$
3	$13,6 \pm 0,5$
5	14 ± 1
8	15 ± 1

Tabulka 20: Hodnoty hydrostatického piezoelektrického koeficientu $d_h^{(2)}$.

Z výsledků měření na všech sadách můžeme tedy váženým průměrem stanovit hodnotu hydrostatického piezoelektrického koeficientu $d_h^{(2)} = (14,8 \pm 0,3)$ pC/N. Tabulka 16 v předchozí kapitole udává hodnoty piezoelektrických koeficientů d_{21} , d_{22} a d_{23} určené metodou laserové interferometrie. Z těchto hodnot dostaneme pro hydrostatický piezoelektrický koeficientu $d_h^{(2)}$ hodnotu $d_h^{(2)} = (15 \pm 3)$ pC/N. Výsledky interferometrických a hydrostatických měření jsou ve velmi dobrém souladu.

Shrnutí výsledků měření

Při výzkumu materiálových vlastností piezoelektrických materiálů jsme se soustředili na dvě základní skupiny materiálů. První tvoří silně piezoelektrické monokrystaly PZN-PT a PMN-PT, druhou L-alaninem dopované monokrystaly TGS. Krystaly z první skupiny patří v současné době mezi velmi aktuální materiály, kterými se zabývají přední světové laboratoře z akademické i komerční sféry, např. Materials Research Laboratory na Penn State University, firma Toshiba. Problémy s pěstováním dostatečně velkých monokrystalů byly sice do značné míry vyřešeny, ale cena vzorků potřebných pro výzkum je stále značná. Krystaly TGS, eventuelně modifikované nějakou příměsí, jsou naproti tomu poměrně snadno dostupné. To umožňuje měření několika shodně připravených vzorků a vyloučení náhodných chyb během měření.

První část kapitoly věnované materiálům PZN-PT a PMN-PT obsahuje rešerše materiálových vlastností z dostupné literatury, následuje popis a výsledky vlastních měření.

V Piezoelektrické laboratoři katedry fyziky byla provedena základní měření dielektrických vlastností polarizovaných i nepolarizovaných vzorků PZN-8%PT a PMN-29%PT v orientacích (001) a (110). Pro vybrané frekvence v rozsahu 1-1000 kHz jsem změřila teplotní závislost reálné a imaginární složky dielektrické permitivity (Obrázek 27-Obrázek 37). S rostoucí teplotou hodnota obou složek dielektrické permitivity roste až do oblasti fázového přechodu. U obou zkoumaných materiálů je patrný fázový přechod z trigonální do tetragonální fáze. Tento přechod je neostrý, teplota fázového přechodu se nedá přesně stanovit, což je způsobeno frekvenční závislostí dielektrické permitivity, multidoménovými efekty, možností koexistence oblastí s různou symetrií při téže teplotě, atd. Přibližně se dá stanovit oblast fázového přechodu v rozsahu teplot 100-120 °C. Přesné určení teploty fázového přechodu není možné bez možnosti přímého pozorování doménové struktury.

Při dalším zvyšování teploty dochází k fázovému přechodu z tetragonální do kubické fáze. Naše měřicí aparatura v současnosti neumožňuje měření při teplotách vyšších než 150 °C. Tato maximální dosažitelná teplota je menší než teplota fázového přechodu u materiálu PZN-8%PT ($T_C \approx 200$ °C), proto nebylo možné prozkoumat vlastnosti v oblasti fázového přechodu a v paraelektrické fázi. Pro materiál PMN-29%PT teplota 150 °C k fázovému přechodu do paraelektrické fáze postačuje. Byla též vyšetřována závislost teploty

fázového přechodu T_m na frekvenci a orientaci vzorku.* Ačkoliv pro přesnější stanovení frekvenční závislosti teploty fázového přechodu z tetragonální fáze do fáze kubické by bylo zapotřebí měření pro více frekvencí, je jasné patrné (Obrázek 31), že s rostoucí frekvencí roste i teplota T_m a to u obou zkoumaných orientací vzorků, (001) a (110), přibližně stejně. Tato závislost se obvykle popisuje Vogel-Fulcherovým zákonem. Byla provedena fitace experimentálních dat podle tohoto zákona (Obrázek 32), vzhledem k nízkému počtu dat jsou však získané hodnoty jednotlivých parametrů pouze orientační.

Dále jsme se zajímali o teplotní závislost převrácené hodnoty dielektrické permitivity nad teplotou fázového přechodu. V paraelektrické fázi se chování běžných feroelektrických materiálů dá popsat lineárním Curie-Weissovým zákonem, chování relaxorů pak kvadratickým Curie-Weissovým zákonem (viz. str. 63). Zkoumaný materiál PMN-29%PT patří mezi relaxory a měl by tedy splňovat Smolenského rovnici - (49). Takové chování bylo skutečně v literatuře popsáno pro materiály s jinou koncentrací PT – PMN-24%PT a PMN-35%PT.^{[46]-[47]} Námi určené závislosti převrácené hodnoty reálné části dielektrické permitivity na teplotě v paraelektrické fázi nejsou ani lineární, ani kvadratické (Obrázek 33). Takové chování bylo u relaxorových materiálů již v literatuře popsáno. Chování materiálu PZN-8%PT v paraelektrické fázi nebylo vzhledem k experimentálním možnostem studováno.

Další velmi zajímavou oblastí výzkumu materiálových vlastností je časová stabilita vybraných vlastností po polarizaci vzorku, tzv. stárnutí. V rámci studia stárnutí byly zjišťovány změny dielektrických a piezoelektrických vlastností během 24 hodin po polarizaci pro vzorky PZN-8%PT a PMN-29%PT v orientacích (001) a (110).[†] Všechny vzorky byly polarizovány za pokojové teploty elektrickým polem o přibližně stejné intenzitě (400 V/mm). Naprosto shodných podmínek polarizace nebylo možné dosáhnout, protože tloušťka vzorku, a tedy i vzájemná vzdálenost elektrod, byla u každého vzorku trochu odlišná a každý vzorek byl polarizován zvlášť. Během 24 hodin byla opakovaně proměřena frekvenční závislost impedance a fáze pomocí impedančního analyzátoru HP 4192A a hodnota efektivního piezoelektrického koeficientu d_{33}^{ef} pomocí d_{33} -metru. Z frekvenčních spekter byly odečteny hodnoty rezonanční a antirezonanční frekvence obrysového kmitu a první a třetí harmonická frekvence tloušťkového kmitu. Z těchto hodnot by bylo možné dopočítat některé materiálové

* T_m odpovídá maximu reálné části dielektrické permitivity

† Směry, ve kterých byly vzorky polarizovány, odpovídají orientaci vzorků, tj. směr [001] pro vzorky orientace (001) a směr [110] pro vzorky orientace (110).

vlastnosti (d_{31} , c_{33}^E , k_t , $s_{11}+s_{12}$).^[49] Jasně se ukazuje, že rezonanční a antirezonanční frekvence obrysového kmitu i první a třetí harmonická frekvence tloušťkového kmitu zůstávají během prvních 24 hodin po polarizaci téměř konstantní (viz. Obrázek 41-Obrázek 44). Minimální kolísání zjištěných hodnot souvisí pouze s konečnou přesností měření. Tato stabilita je nezávislá jak na orientaci vzorku – (001) či (110), tak na materiálu – PZN-8%PT či PMN-29%PT. Hodnoty efektivního piezoelektrického koeficientu d_{33}^{ef} nevykazují také žádnou výraznou závislost na čase. Na rozdíl od stabilních hodnot výše zmíněných frekvencí hodnoty d_{33}^{ef} kolísají, což je způsobeno použitou měřicí metodou. Kromě přesnosti měřicího přístroje hrají důležitou roli také tvar a doménová struktura vzorku. Měřicí přístroj je primárně určen pro měření vzorků ve tvaru disku, u čtvercových a obdélníkových destiček nejsou přesně definované okrajové podmínky, velký vliv má také umístění testovacích klestín v různých místech povrchu vzorku. Jsou-li ve vzorku makroskopické domény s různou velikostí d_{33}^{ef} , ovlivňuje hrot jen určitý počet domén a přístroj měří teoreticky těžko definovatelnou hodnotu závislou na počtu a orientaci hrotem ovlivněných domén. Naměřené hodnoty d_{33}^{ef} pro PMN-29%PT obou orientací i pro PZN-8%PT orientace (110) fluktovaly kolem určitých s časem konstantních hodnot. Vzorky orientace (001) u materiálu PZN-8%PT dávaly hodnotu d_{33}^{ef} převyšující rozsah užitého d_{33} -metru, tj. $d_{33}^{ef} > 2000$ pC/N.

Dále jsem se zabývali stanovením hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h . V Piezoelektrické laboratoři jsou v současné době použitelné dvě metody měření d_h , metoda statická a dynamická. Dynamická metoda byla v době mé práce teprve vyvíjena, proto byla všechna měření provedena metodou statickou. Z tohoto důvodu je v první části této disertační práce popsán princip měření statických, nikoliv dynamických. Jak vyplynulo ze studia dostupné literatury, měření hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h u studovaných materiálů nebyla prozatím věnována velká pozornost. Jediné publikované údaje o přímých měřeních se týkaly (001) a (111) orientovaných vzorků PZN-4,5%PT, avšak přímo změřené hodnoty neodpovídaly hodnotám vypočteným z hodnot koeficientů d_{31} a d_{33} .^[38] Námi stanovené hodnoty hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h byly uvedeny výše (Tabulka 11). Hodnota d_h pro vzorky PZN-8%PT orientace (001) se pohybovala v rozmezí 51-59 pC/N, což koresponduje s hodnotou pro PZN-4,5%PT $d_h = 50$ pC/N.^[38] Vyjdeme-li z dat v tabulce na str. 58, dostaneme pro vzorky PZN-4,5%PT orientace (001) hodnotu $d_h = 60$ pC/N. Vzorky PZN-8%PT orientace (110) vykazují mnohem větší rozptyl zjištěných hodnot d_h , hodnoty se pohybují v rozmezí 61-102 pC/N. Tento rozptyl je zřejmě způsoben komplikovanější doménovou strukturou vzniklou během polarizování vzorku. Získané

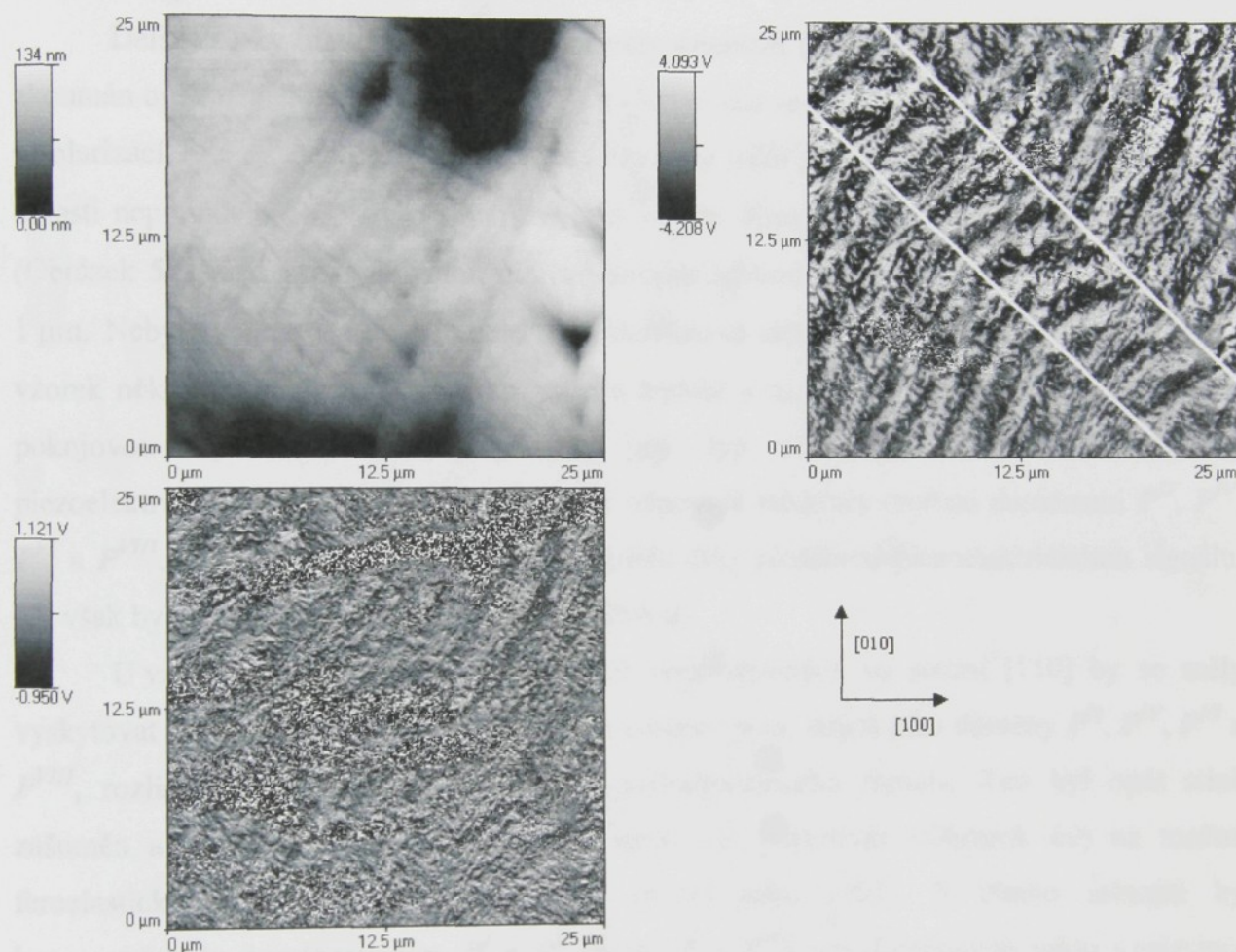
hodnoty pro tuto orientaci nebylo možné porovnat s literaturou. Protože problematice hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h bylo věnováno pouze několik málo publikací, není možné ani srovnání dat pro materiál PMN-PT. K dispozici jsem měla několik vzorků PMN-29%PT orientace (001) a (110) a jeden vzorek PMN-8%PT orientace (001). Pro tento jeden vzorek byla stanovena hodnota $d_h = 108 \text{ pC/N}$. Na vzorcích PMN-29%PT orientace (001) byly naměřeny hodnoty d_h v rozmezí $84\text{--}99 \text{ pC/N}$.^{*} Vzorky PMN-29%PT orientace (110) vykazují také mnohem větší rozptyl hodnot d_h , hodnoty se pohybují v rozmezí $64\text{--}134 \text{ pC/N}$.

Zcela jedinečná byla možnost pozorování doménové struktury vzorků PZN-8%PT a PMN-29%PT pomocí Scanning Force Microscopy (SFM) v Nonlinear Optics Laboratory v Zürichu. Zkoumány byly oba materiály, vzorky v orientacích (001) a (110), polarizované i nepolarizované. Pozorování byla prováděna při pokojové teplotě v piezoelektrickém módu SFM, kdy je skanovací hrot v těsném kontaktu s povrchem zkoumaného vzorku. Díky nepřímému piezoelektrickému jevu se povrch feroelektrického vzorku harmonicky rozkmitá a detekováním tohoto pohybu lze rozlišit domény s různou velikostí či znaménkem efektivního piezoelektrického koeficientu. Tabulky na str. 77 udávají velikosti efektivních piezoelektrických koeficientů pro možné doménové stavy v symetrii $3m$, které ovlivňují pohyb skanovacího hrotu. Z tabulek lze vyčíst, které domény budou rozlišitelné pomocí normálového nebo plošného piezoelektrického signálu. Bohužel, u většiny pozorování byl plošný piezoelektrický signál velmi slabý a navíc znehodnocený šumem, což znemožňovalo provést podrobnější rozbor některých pozorovaných struktur. Normálový piezoelektrický signál dával kontrast dostatečný k rozlišení několika typů doménových struktur.

Na nepolarizovaném vzorku PZN-8%PT orientace (001) byla pozorována soustava přibližně rovnoběžných proužků o šířce $1\text{--}2 \mu\text{m}$. Úroveň kontrastu proužků jasně svědčí o existenci dvou stavů s opačným znaménkem efektivního piezoelektrického koeficientu $d_\perp$. Hranice mezi těmito doménami je velmi nepravidelná, jedná se tedy o antiparalelní domény s opačným směrem polarizace - P^I a P^V nebo P^{III} a P^{VII} . Při detailním pozorování se ukázalo, že i samotné proužky jsou ve skutečnosti tvořeny antiparalelními doménami, přičemž jeden směr polarizace převládá. Tvar a hranice antiparalelních domén se značně liší od útvarů pozorovaných na klasických feroelektrických materiálech (např. BaTiO_3 , TGS, ...). Obrázek

^{*} Anomální hodnota $d_h = 43 \text{ pC/N}$ pro vzorek # 9 se vymyká ostatním naměřeným hodnotám.

86 zachycuje tři oblasti, které se liší směrem proužků. Preferované směry jsou $[120]$ a $[320]$. Bílé čáry, které byly přikresleny do tohoto obrázku dodatečně, korespondují s předpokládanou feroelastickou doménovou stěnou s orientací (110) .^{*} Tato doménová stěna odděluje domény se směrem polarizace P^I a P^{III} nebo P^V a P^{VII} (Obrázek 50). Bohužel plošný piezoelektrický signál byl zašuměn a tím byl značně snížen kontrast mezi doménami. Žádné z provedených pozorování nedává proto jednoznačný důkaz o tom, že se skutečně jedná o feroelastickou doménovou stěnu (110) .



Obrázek 86: SFM pozorování nepolarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) – topografie povrchu (vlevo nahoře), normálový (vpravo nahoře) a plošný piezoelektrický signál (vlevo dole).

Provedli jsme také pozorování $[001]$ polarizovaného vzorku PZN-8%PT orientace (001) . Při polarizaci v tomto směru jsme očekávali vytvoření doménové struktury principiálně složené ze čtyř domén, které jsou pomocí normálového piezoelektrického signálu nerozlišitelné. Informaci nese pouze plošný piezoelektrický signál, ten však u žádného

^{*} Přikreslené bílé čáry odpovídají průsečíkům skanovaného povrchu vzorku s feroelastickou doménovou stěnou orientace (110) .

z provedených pozorování nebyl použitelný kvůli vysokému šumu snižujícím kontrast. Oproti našemu očekávání jsme pozorovali soustavu proužků analogických antiparalelním doménám u nepolarizovaného vzorku (Obrázek 52). Kontrast byl výrazně posunut k černé barvě, bílá barva odpovídala přibližně $d_{\perp} = 0$. To je možné vysvětlit existencí mělkých povrchových antiparalelních domének, které zůstaly zachovány i po polarizaci vzorku. Hloubka těchto domének je menší než hrotem detekovaná oblast, proto se výsledný signál blíží k nule.

Další vzorky materiálu PZN-8%PT měly orientaci (110). Nepolarizovaný vzorek byl zkoumán opakovaně. Stejně jako u orientace (001) i zde se vyskytovaly antiparalelní domény s polarizací P^I a P^V nebo P^{III} a P^{VII} . Netvořily však úzké proužky, ale převažovaly protáhlé oblasti nepravidelného tvaru o šířce přibližně 10 μm . Kromě těchto útvarů byly pozorovány (Obrázek 58) části vyplněné velmi malými antiparalelními doménkami se šířkou menší než 1 μm . Nebyla nalezena žádná feroelastická doménová stěna. Před dalším pozorováním byl vzorek několik hodin temperován při vysoké teplotě a následně velmi pomalu ochlazen na pokojovou teplotu. Tím byl vytvořen jiný typ doménové struktury. Normálový piezoelektrický signál byl téměř nulový, což odpovídá struktuře tvořené doménami P^{II} , P^{IV} , P^{VI} a P^{VIII} . Tyto domény by bylo možné rozlišit díky plošnému piezoelektrickému signálu, ten však byl silně zašuměn a analýzu neumožňoval.

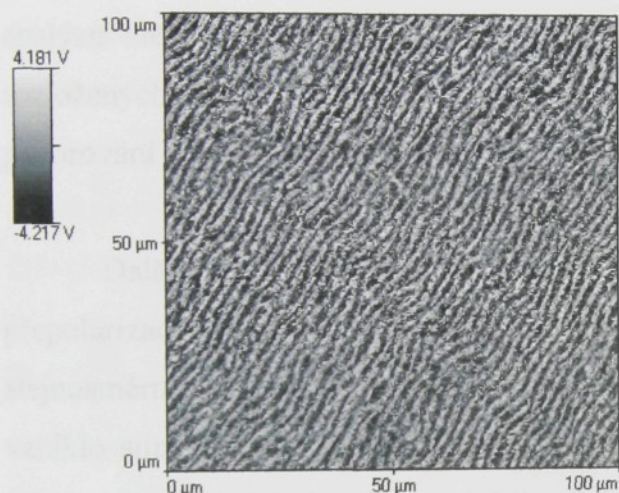
U vzorků PZN-8%PT orientace (110) polarizovaných ve směru [110] by se měly vyskytovat pouze domény P^I nebo P^{VII} . Tyto domény jsou, stejně jako domény P^{II} , P^{IV} , P^{VI} a P^{VIII} , rozlišitelné pouze pomocí plošného piezoelektrického signálu. Ten byl opět silně zašuměn a nedal se vyhodnotit. Slabý kontrast byl pozorován (Obrázek 60) na možné feroelastické doménové stěně s orientací (0-11) nebo (101). S těmito stěnami by korespondovaly doménové páry P^I a P^{II} (nebo P^I a P^{VI}) pro doménovou stěnu s orientací (101) a P^{VII} a P^{II} (nebo P^{VII} a P^{VI}) pro doménovou stěnu s orientací (0-11).

Analogická pozorování byla provedena také na polarizovaných i nepolarizovaných vzorcích PMN-29%PT s orientacemi (001) a (110). U nepolarizovaných vzorků PMN-29%PT orientace (001) byl pozorován systém antiparalelních domén tvořený většími, převážně homogenními oblastmi, které byly navzájem propojené tenkými proužky hadovitého tvaru. Na rozdíl od vzorků PZN-8%PT stejné orientace nemají tyto tenké proužky nějaký preferovaný směr, spojují se a rozpojují, mění svůj směr. Jejich šířka se pohybuje v rozmezí 0,1-0,2 μm , průměrná šířka větších oblastí převyšuje 0,8 μm . Obrázek 87 umožňuje srovnání doménové struktury pozorované na (001) orientovaných nepolarizovaných vzorcích obou

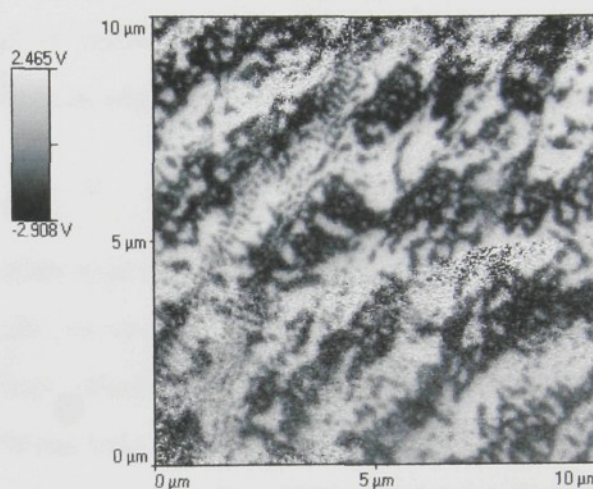
zkoumaných materiálů.* Je patrné, že u PMN-29%PT se vytváří jemnější struktura než u PZN-8%PT, šířka tenkých proužků je asi desetkrát menší.

U [001] polarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (001) zůstal i po polarizaci elektrickým polem o intenzitě 400 V/mm zachován systém antiparalelních domének. Kontrast je výrazně posunut k jednomu odstínu, který odpovídá převažujícím doménám. Normálový piezoelektrický signál v remanentních doménkách znázorněných opačnou barvou je přibližně nulový, což svědčí o mělkosti těchto domének.

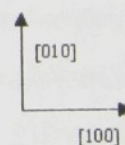
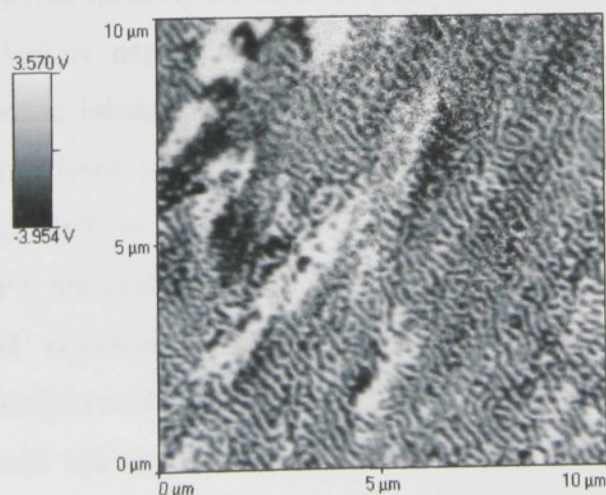
PZN-8%PT



PZN-8%PT



PMN-29%PT



Obrázek 87: Porovnání pozorované doménové struktury vzorků orientace (001), PZN-8%PT (nahore) a PMN-29%PT (dole).

* Je zde zobrazen pouze normálový piezoelektrický signál, údaje o plošném piezoelektrickém signálu a topografii povrchu jsou vynechány.

Také u nepolarizovaného vzorku PMN-29%PT orientace (110) byla pozorována soustava antiparalelních domén. Větší plochy o šířce 5-10 μm se střídají s oblastmi vyplněnými velmi tenkými doménami, které však nemají žádný preferovaný směr ani se nepodobají hadovitým proužkům pozorovaným u vzorků orientace (001). Tvar těchto tenkých domén je velmi nepravidelný, nejedná se o proužky, ale o neuspořádanou nepravidelnou směs antiparalelních domén (Obrázek 61 a Obrázek 62). V různých místech vzorku se jejich tvar lišil, nebylo možné stanovit jejich jistou střední šířku.

Byla studována také doménová struktura vzorků PMN-29%PT orientace (110) polarizovaných ve směru [110]. Nebyly jasně detekovány žádné hranice mezi doménami, analýzu ztěžoval vysoký šum. To svědčí buď o velmi tenkých* doménách stejnoměrně rozložených po povrchu krystalu, nebo o jednodoménovém stavu vzorku, čemuž ale odporuje pozorování optickou mikroskopií.

Dalším experimentem provedeným na těchto materiálech s využitím SFM byla lokální přepolarizace. Mezi skanovací hrot a elektrodu na spodní stěně vzorku bylo přiloženo stejnosměrné elektrické napětí, které se cyklicky měnilo. Mezi hrotem a elektrodou tak vzniklo silné nehomogenní elektrické pole. Měřena byla normálová piezoelektrická odezva úměrná $d_{\perp}$. Takto byly získány lokální hysterezní smyčky odpovídající závislosti $P=P(E)$. Bohužel nebylo možné provést kalibraci experimentu tak, aby se z velikosti detekovaného signálu daly přímo spočítat hodnoty efektivního piezoelektrického koeficientu $d_{\perp}$ či příslušné složky polarizace. Všechny nepolarizované vzorky PZN-8%PT a PMN-29%PT orientace (001) i (110) bylo možné lokálně přepolarizovat aplikací stejnosměrného elektrického pole s přiloženým napětím $U_0=60\text{ V}$. Ve směru [001] polarizované vzorky PZN-8%PT a PMN-29%PT orientace (001) se lokálně přepolarizovaly také přiložením elektrického napětí $U_0=60\text{ V}$. PMN-29%PT má vyšší hodnotu lokálního normálového piezoelektrického signálu než PZN-8%PT, což odpovídá vyšší remanentní polarizaci. Ze získaných lokálních hysterezních smyček nebylo možné určit přímo hodnotu lokálního koercitivního pole, protože celý experiment nemohl být zkalibrován, ale pouze veličinu koercitivnímu poli úměrnou. Tento lokální ekvivalent koercitivního pole mají oba materiály přibližně stejný. Přivedení stejnosměrného elektrického napětí $U_0=60\text{ V}$ na vzorky PZN-8%PT a PMN-29%PT orientace (110) polarizované ve směru [110] nestačí na lokální přepolarizaci vzorků. Aplikování vyššího elektrického napětí $U_0=120\text{ V}$ umožnilo lokální přepolarizaci PMN-29%PT. Vzorek

* Šířka těchto domének by byla menší než rozlišovací schopnost skanovacího hrotu.

PZN-8%PT orientace (110) polarizovaný ve směru [110] nemohl být lokálně přepolarizován ani tímto vyšším napětím. Nutnost použití vyšších elektrických napětí k lokální přepolarizaci svědčí o větší stabilitě doménové struktury u orientovaných vzorků orientace (110) polarizovaných ve směru [110].

Kromě statické lokální přepolarizace v jednom místě vzorku je v kontaktním módu SFM možné pohybem skanovacího hrotu, na který je současně přivedeno stejnosměrné elektrické napětí, vytvářet feroelektrické domény různého tvaru. U materiálu PZN-8%PT byly lokální feroelektrické domény vytvořeny na vzorcích obou orientací – (001) i (110). Obrázek 67 ukazuje situaci u nepolarizovaného PZN-8%PT orientace (001) po aplikaci stejnosměrného elektrického pole s napětím $U_0 = \pm 30$ V. Původní antiparalelní struktura tvořená tenkými proužky byla „přepsána“ a vznikly dvě nové domény přibližně obdélníkového tvaru. Rozhraní mezi polarizovanou oblastí a okolím je neostré a velmi difusní. U pravé a levé strany oblasti je to způsobeno různou polarizací mimo určené rozmezí $10 \times 10 \mu\text{m}$ - brždění a následná změna směru pohybu skanovacího hrotu na opačný neproběhne vždy během stejně dlouhé dráhy. Dále je vidět částečně zachovaná původní antiparalelní struktura, což svědčí o nedostatečné velikosti použitého elektrického pole k úplné přepolarizaci. Aplikací vyššího elektrického napětí byl tento efekt zeslaben. Při aplikaci stejnosměrného elektrického napětí na nepohybující se hrot vznikla postupně doména přibližně kruhového tvaru, ve které nebyla patrná žádná remanentní antiparalelní struktura. Průměr vzniklé domény byl asi pětikrát větší než průměr hrotu, to souvisí se silnou nehomogenitou elektrického pole mezi malým hrotem a mnohem větší elektrodou na spodní straně vzorku.

Obdobným způsobem byla vytvořena doména také na nepolarizovaném vzorku PZN-8%PT orientace (110). Doména tentokrát neměla kruhový tvar jako v předchozím případě. Hranice s okolím byly velmi difusní a neostré. Toto okolí je však tvořeno jiným typem doménové struktury, jde o kombinaci domén s polarizací P^{II} , P^{IV} , P^{VI} a P^{VIII} . Nově zpolarizovaná oblast by měla mít polarizaci P^{I} a P^{VII} , nebo P^{III} a P^{V} podle polarity přiloženého elektrického napětí. V této doméně vznikla po aplikaci krátkého elektrického pulsu opačné polarity malá antiparalelní doména kruhového tvaru. Obrázek 71 ukazuje analýzu možné doménové struktury.

Bylo zkoušeno také vytváření domén na [110] polarizovaném vzorku PZN-8%PT orientace (110). Můžeme vytvořit antiparalelní domény, jejichž hloubka je menší než detekovaná oblast, a proto výsledný normálový piezoelektrický signál je blízký nule. Aplikací

stejnoseměrného elektrického napětí opačné polaritě je lze „přepisovat“. Hranicí mezi nově vytvořenými doménami a okolím, podobně jako u všech testovaných vzorků PZN-8%PT, nebyla přímka. Rozhraní bylo neostré a difusní

Z časových důvodů bylo lokální vytváření feroelektrických domén provedeno pouze na jednom vzorku PMN-29%PT a to na nepolarizovaném vzorku orientace (110). Při aplikaci stejnosměrného elektrického napětí $U_0 = \pm 60$ V byly vytvořeny domény obdélníkového tvaru, které bylo možné přepolarizovat aplikací napětí opačné polaritě (Obrázek 65 - křížení proužků). Směr rozhraní s okolím může být libovolný, protože se jedná o antiparalelní domény. Na rozdíl od materiálu PZN-8%PT bylo zde rozhraní rovné a hladké. Obrázek 66 (nižší přiložené napětí U_0) nasvědčuje tomu, že domény jedné orientace by mohly vznikat snadněji, neboť vznikl pouze jeden vodorovný proužek namísto očekávaných dvou s různým odstínem.

Další kapitola se týká L-alaninem dopovaného TGS. V první části jsou stručně charakterizovány vlastnosti krystalů TGS a jejich modifikací a popsány zkoumané vzorky LATGS. U tohoto materiálu jsme se zaměřili na jeho piezoelektrické vlastnosti, věnovali jsme se měření piezoelektrických koeficientů uskutečnitelným na katedře fyziky. Jako hlavní měřicí metoda byla použita laserová interferometrie.

Pomocí dvoupaprskového Mach-Zenderova interferometru byla stanovena kompletní sada piezoelektrických koeficientů d_{ik} při pokojové teplotě (Tabulka 16). Použitá metoda neumožňuje určit znaménka piezoelektrických koeficientů, znaménka byla proto doplněna analogicky ke znaménkům piezoelektrických koeficientů čistého TGS.^[50] Pomocí dalších metod (stanovení hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h , piezoskop, d_{33} -metr, atd.) lze znaménka a hodnoty některých koeficientů ověřit. Relativní chyba určení piezoelektrických koeficientů d_{14} , d_{21} , d_{22} , d_{23} a d_{36} se pohybuje v rozmezí 5-10%. Piezoelektrické koeficienty d_{16} , d_{25} a d_{34} nelze měřit samostatně, ale pouze v kombinaci s dalšími piezoelektrickými koeficienty (viz. Tabulka 15), a proto je jejich relativní chyba větší.

Laboratoř laserové interferometrie disponuje zařízením pro měření teplotních závislostí piezoelektrických koeficientů. Velikost zkoumaných vzorků LATGS však omezila použití speciálně vyrobených mikroiinterferometrů, které mohou být umístěny uvnitř kryostatu, a proto byl k měření použit modifikovaný jednopaprskový Michelsonův interferometr. Na obrázcích na str. 101-106 jsou experimentálně zjištěné závislosti jednotlivých piezoelektrických koeficientů na teplotě. Získaná data pod teplotou fázového

přechodu byla fitována podle vztahu (50), resp. (51), funkcemi odpovídajícími Curie-Weissovu zákonu (Tabulka 17 a Tabulka 18). Hodnoty piezoelektrických koeficientů d_{14} a d_{36} s rostoucí teplotou klesají, což souhlasí s chováním čistého TGS. Hodnoty (resp. absolutní hodnoty) piezoelektrických koeficientů d_{16} , d_{21} , d_{22} , d_{23} , d_{25} a d_{34} s rostoucí teplotou rostou. Srovnáme-li jejich teplotní závislosti s čistým TGS, vidíme, že chování piezoelektrických koeficientů d_{16} a d_{34} je u L-alaninem dopovaného TGS odlišné. Hodnoty těchto dvou koeficientů se s rostoucí teplotou zvyšují, ačkoliv u nedopovaného TGS klesají. Tento rozdíl by bylo vhodné dále prověřit, změřit více vzorků i s různými koncentracemi L-alaninu. Oba tyto koeficienty nejsou měřené samostatně, ale pouze v kombinaci s dalšími dvěma koeficienty (viz. Tabulka 15), což vede obzvláště u určování teplotních závislostí ke značnému vzrůstu chyby měření.

V Piezoelektrické laboratoři katedry fyziky je k dispozici hydrostatická tlaková komora vhodná pro stanovování hydrostatického piezoelektrického koeficientu d_h . U krystalů třídy TGS je nenulový jeden hydrostatický piezoelektrický koeficient – $d_h^{(2)}$ (viz. str. 22). Spočteme-li hodnoty efektivních hydrostatických koeficientů d_h^{eff} pro naši sadu 8 typů vzorků, zjišťujeme, že vzorky lze podle velikosti d_h^{eff} rozdělit do tří skupin (Tabulka 19). Pomocí pěti typů vzorků byla určena hodnota hydrostatického piezoelektrického koeficientu $d_h^{(2)} = (14,8 \pm 0,3) \text{ pC/N}$. Z hodnot piezoelektrických koeficientů d_{21} , d_{22} a d_{23} určených metodou laserové interferometrie dostaneme pro hydrostatický piezoelektrický koeficient $d_h^{(2)}$ hodnotu $d_h^{(2)} = (15 \pm 3) \text{ pC/N}$. Hodnota koeficientu $d_h^{(2)}$ byla měřena staticky, hodnoty jednotlivých piezoelektrických koeficientů d_{21} , d_{22} a d_{23} dynamicky při nízké frekvenci ($f = 1 \text{ kHz}$), mnohem menší než je rezonanční frekvence. Výsledky interferometrických a hydrostatických měření lze tedy korektně srovnávat na rozdíl od rezonančních měření, při nichž stanovujeme materiálové vlastnosti při frekvencích řádově mnohem vyšších. Ukazuje se, že hodnoty $d_h^{(2)}$ přímo měřené a stanovené pomocí laserové interferometrie jsou ve velmi dobrém souladu.

Závěr

V této práci jsou shrnuty hlavní oblasti výzkumu, kterému jsem se věnovala během svého doktorského studia oboru Fyzikální inženýrství na katedře fyziky TUL.

Úvodní část je věnována měřicím metodám - popisu používaných přístrojů, rozboru jednotlivých měřicích metod, softwarové podpoře experimentů. Další kapitoly se týkají vlastností vybraných materiálů. Po stručné rešerši materiálových vlastností z dostupné literatury následuje popis a výsledky vlastních měření.

Během svého studia jsem pracovala s celou řadou piezoelektrických materiálů, v disertační práci jsem se zaměřila pouze na dvě skupiny materiálů. Jednu skupinu tvořilo L-alaninem dopované TGS a druhou silně piezoelektrické monokrystaly PZN-PT a PMN-PT. Věnovala jsem se základním experimentům dostupným na katedře fyziky TUL – výzkum dielektrických vlastností, rezonanční měření, hydrostatická tlaková měření a laserová interferometrie. Kromě vlastního určení vybraných materiálových vlastností jsem se zabývala vlivem vnějších podmínek, např. tlaku a teploty, a stárnutím materiálových vlastností. Dále se naskytla unikátní příležitost pozorování doménové struktury materiálů PZN-PT a PMN-PT pomocí Scanning Force Microscopy (SFM) na pracovišti ETH Zürich. Výsledkem spolupráce s tímto zahraničním pracovištěm byly mimo jiné dvě publikace v prestižních mezinárodních časopisech *Solid State Communications* a *Journal of Applied Physics*. Výsledky měření piezoelektrických vlastností L-alaninem dopovaného TGS byly prezentovány na mezinárodní konferenci Eurosensors XVI.

SEZNAM LITERATURY

- [1] *HP 4192A LF Impedance Analyzer – Operation and Service Manual* (YOKOGAWA-HEWLETT-PACKARD, LTD., Tokyo, 1983).
- [2] *MU-611 – Uživatelská příručka* (Tedia spol. s r. o., Plzeň, 1998).
- [3] *AIBus 2 – Specifikace komunikačního protokolu* (Tedia spol. s r. o., Plzeň, 1998).
- [4] *PCI-052, RS 422/RS 485, AIBus 2 – Uživatelská příručka* (Tedia spol. s r. o., Plzeň, 1998).
- [5] *Model 6517 Electrometer – User's Manual* (Keithley Instruments, Inc., Cleveland, 1995).
- [6] Eng, L.M., Bammerlin, M., Loppacher, Ch., Guggisberg, M., Bennewitz, R., Lüthi, R., Meyer, E., Huser, Th., Heinzelmann, H. and Güntherodt, H.-J., *Ferroelectrics*, **222**, p.153-162 (1999).
- [7] Eng, L.M., Fousek, J. and Günter, P., *Ferroelectrics*, **191**, p.211-218 (1997).
- [8] Lehnen, P., Dec, J. and Kleemann, W., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, p.1932-1936 (2000).
- [9] Abplanalp, M., Eng, L.M. and Günter, P., *Appl. Phys. A*, **66**, p.231-234 (1998).
- [10] Eng, L.M., Friedrich, M., Fousek, J. and Günter, P., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, p.1191-1196 (1996).
- [11] Pang, G.K.H. and Baba-Kishi, K.Z., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, p.2846-2853 (1998).
- [12] Güthner, P. and Dransfeld, K., *Appl. Phys. Letters*, **61**, p.1137-1139 (1992).
- [13] Gruverman, O., Kolosov, J., Hatano, K., Takahashi, H., Tokumoto, J., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, p.1095-1099 (1995).
- [14] Fousek, J. and Janovec, V., *J. Appl. Phys.*, **40**, p. 135-142 (1969).
- [15] Park, S.-E. and Shrout, T.R., *J. Appl. Phys.*, **82**, p. 1804-1811 (1997).
- [16] Zhang, Q.M., Pan, W.Y. and Cross, L.E., *J. Appl. Phys.*, **63**, p. 2492-2496 (1988).
- [17] Petrů, F., Popela, B., Kršek, J. a Stejskal, A., *Slaboproudý obzor*, **39**, p. 463-470 (1978).
- [18] Šulc, M. and Barošová, D., *Ferroelectrics*, **224**, p.129-136 (1999).
- [19] Zhang, Q.M., Jang, S.J. and Cross, L.E., *J. Appl. Phys.*, **65**, p. 2807-2813 (1989).
- [20] Pan, W.Y. and Cross, L.E., *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, p. 2701-2705 (1989).
- [21] Pan, W.Y., Wang, H. and Cross, L.E., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, p. 1570-1573 (1990).
- [22] Pan, W.Y., Wang, H., Cross, L.E. and Li, B.R., *Ferroelectrics*, **120**, p. 231-239 (1991).
- [23] Kholkin, A., Wüthrich, Ch., Taylor, D.V. and Setter, N., *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, p. 1935-1941 (1996).

- [24] *HP 33120A Function Generator / Arbitrary Waveform Generator – User's Guide* (Hewlett-Packard Company, U.S.A., 1996).
- [25] Kuwata, J., Uchino, K. and Nomura, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, p. 1298-1302 (1982).
- [26] Shrout, T.R. and Fielding, J. Jr., *Proc. IEEE Ultrasonics symposium 1990*, p. 711-720 (1990).
- [27] Mulvihill, M.L., Park, S.-E., Risch, G., Li, Z. and Uchino, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, p. 3984-3990 (1996).
- [28] Shimanuki, S., Saito, S. and Yamashita, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, p. 3382-3385 (1998).
- [29] Saitoh, S., Kobayashi, T., Harada, K., Shimanuki, S. and Yamashita, Y., *IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **45**, p. 1071-1076 (1998).
- [30] Saitoh, S., Kobayashi, T., Harada, K., Shimanuki, S. and Yamashita, Y., *IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **46**, p. 152-157 (1999).
- [31] Kuwata, J., Uchino, K. and Nomura, S., *Ferroelectrics*, **37**, p. 579-582 (1981).
- [32] Colla, E.V., Yushin, N.K. and Viehland, D., *J. Appl. Phys.*, **83**, p. 3298-3304 (1998).
- [33] Park, S.-E. and Shrout, T.R., *IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **44**, p. 1140-1147 (1997).
- [34] Park, S.-E. and Shrout, T.R., *The Eight US-Japan Seminar on Dielectric & Piezoelectric Ceramics*, Extended Abstracts, Plymouth, Massachusetts, p. 235-241 (1997).
- [35] Park, S.-E. and Shrout, T.R., *Mat. Res. Innovat*, **1**, p. 20-25 (1997).
- [36] Yu, H. and Randall, C.A., *J. Appl. Phys.*, **86**, p. 5733-5738 (1999).
- [37] Paik, D.-S., Park, S.-E. and Hackenberger, W., *Ferroelectrics*, **221**, p. 175-180 (1999).
- [38] Liu, S.-F., Park, S.-E., Lei, H., Cross, L.E. and Shrout, T.R., *Ferroelectrics*, **221**, p. 169-174 (1999).
- [39] Paik, D.-S., Park, S.-E., Shrout, T.R. and Hackenberger, W., *J. Mater. Sci.*, **34**, p. 469-473 (1999).
- [40] Liu, S.-F., Park, S.-E., Shrout, T.R. and Cross, L.E., *J. Appl. Phys.*, **85**, p. 2810-2814 (1999).
- [41] Barad, Y., Lu, Y., Cheng, Z.-Y., Park, S.-E. and Zhang, Q.M., *Appl. Phys. Lett.*, **77**, p. 1247-1249 (2000).

- [42] Yin, J., Jiang, B. and Cao, W., *IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **47**, p. 285-291 (2000).
- [43] Yu, H., Gopalan, V., Sindel, J. and Randall, C.A., *J.Appl. Phys.*, **89**, p. 561-567 (2001).
- [44] Ye, Z.-G. and Dong, M., *J.Appl. Phys.*, **87**, p. 2312-2319 (2000)
- [45] Tu, C.-S., Schmidt, V.H., Luo, H. and Chao, F.-C., *Ferroelectrics Letters*, **27**, p. 49-57 (2000).
- [46] Yin, Z., Luo, H.-S., Wang, P.-C. and Xu, G.-S., *Ferroelectrics*, **229**, p. 207-216 (1999).
- [47] Wang, P.-C., Luo, H.-S., Li, D.L., Shen. W., Zhang, S. and Yin, Z.W., *Ferroelectrics*, **234**, p.273-279 (1999).
- [48] Shrout, T.R., Chang, Z.P., Kim, N.C. and Markgraf, S., *Ferroelectrics Letters*, **12**, p.63-69 (1990).
- [49] ICPR, Quarterly Report No. 2, 21.12.2000.
- [50] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, **III / 16 b**, *Ferroelectrics and Related Substances* (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [51] Březina, B. and Havráňková, M., *Cryst. Res. Technol.*, **20**, p.781-786 (1985).
- [52] Aravazhi, S., Jayavel, R. and Subramanian, C., *Materials Chemistry and Physics*, **50**, p.233-237 (1997).
- [53] Osak, W. and Tkacz-Smiech, K., *Appl. Phys. A*, **64**, p. 439-444 (1997).
- [54] Bye, K.L., Whipps, P.W., Keve, E.T. and Josey, M.R., *Ferroelectrics*, **7**, p.179-181 (1974).
- [55] Jasinski, T. and Stankowska, J., *Ferroelectrics*, **81**, p.99-102 (1988).
- [56] Fang, Ch.-S., Wang, M., Zhuo, H.-S., Song, J.-Ch. and Zhang, K.-C., *Ferroelectrics*, **142**, p.93-98 (1993).
- [57] Kim, Y. and Park, G., *Ferroelectrics*, **146**, p.99-105 (1993).
- [58] Imai, K. and Hiroaki, I., *Ferroelectrics*, **155**, p.49-54 (1994).
- [59] Su, G., He, Y., Yao, H., Shi, Z. and Wu, Q., *Journal of Crystal Growth*, **209**, p.220-222 (2000).
- [60] Jimenez, F., Ramos, S. and del Cerro, J., *Ferroelectrics*, **118**, p.71-76 (1991).
- [61] Kim, Y. and Park, G., *Ferroelectrics*, **146**, p.99-105 (1993).
- [62] Xu, Y., *Ferroelectric materials and Their Applications* (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [63] Imai, K. and Ishida, H., *Ferroelectrics*, **106**, p.321-326 (1990).

- [64] Jimenez, F., Jimenez, B., Ramos, S. and del Cerro, J., *Ferroelectrics*, **79**, p.241-244 (1988).
- [65] Varikash, V.M., Shuvalov, L.A., Tarasevich, E.V. and Lagutina, J.P., *Ferroelectrics*, **42**, p. 47-56 (1982).
- [66] Nye, J.F., *Physical Properties of Crystals* (Oxford at the Clarendon Press, 1957), rusky (Издательство иностранной литературы, Москва, 1960).
- [67] Zelenka, J., *Piezoelektrické rezonátory a jejich použití* (ACADEMIA, Praha, 1983).

PŘÍLOHA

Výpočet efektivních hodnot μ koeficientů a hydrostatického
plastického koeficientu pro různé řady LATG6

Program vypracoval: M. Havel / Professional

2

Číslo řady	Orientace vrstev	Tvar vrstev	Náklady 1 m
1	(XZ)	okružní	tloušťka
2	(YZ)	okružní	tloušťka
3	(YZ) 45°	okružní	tloušťka
4	(XZ) 45°	okružní	tloušťka
5	(XZ) 45°	čtvercová	tloušťka
6	(XYZ) 45°	okružní	tloušťka
7	(XYZ) 45°	čtvercová	tloušťka
8	(XYZ)	okružní	tloušťka

Matice pružnosti E (GPa):

$$E = \begin{bmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{13} \\ E_{21} & E_{22} & E_{23} \\ E_{31} & E_{32} & E_{33} \end{bmatrix}$$

Proces pro výpočet plastického koeficientu:

$$K(\lambda, \mu) = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda^2}{\mu^2} + \frac{\mu^2}{\lambda^2} \right) \left(\frac{\lambda^2}{\mu^2} + \frac{\mu^2}{\lambda^2} \right) \left(\frac{\lambda^2}{\mu^2} + \frac{\mu^2}{\lambda^2} \right)$$

Proces pro výpočet koeficientu μ (GPa):

$$\mu(\lambda, \mu) = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda^2}{\mu^2} + \frac{\mu^2}{\lambda^2} \right) \left(\frac{\lambda^2}{\mu^2} + \frac{\mu^2}{\lambda^2} \right) \left(\frac{\lambda^2}{\mu^2} + \frac{\mu^2}{\lambda^2} \right)$$

Výpočet efektivních hodnot piezoelektrických koeficientů a hydrostatického piezoelektrického koeficientu pro různé řezy LATGS

- program v prostředí *Mathcad 7 Professional*

Sada č.	Orientace vzorku	Tvar vzorku	Elektrody ⊥ na
1	(YX)	tyčinka	tloušťku
2	(YZ)	tyčinka	tloušťku
3	(YXt)-45°	tyčinka	tloušťku
4	(ZXt)-45°	tyčinka	tloušťku
5	(ZXt)-45°	destička	délku
6	(XYt)+45°	tyčinka	tloušťku
7	(XYt)+45°	destička	délku
8	(XYl)	tyčinka	délku

Matice piezokoefficientů: $d =$

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{d16}{2} & 0 \\ \frac{d16}{2} & 0 & \frac{d14}{2} \\ 0 & \frac{d14}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} d21 & 0 & \frac{d25}{2} \\ 0 & d22 & 0 \\ \frac{d25}{2} & 0 & d23 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{d36}{2} & 0 \\ \frac{d36}{2} & 0 & \frac{d34}{2} \\ 0 & \frac{d34}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

Funkce pro výpočet piezokoefficientu :

$$d(i,j,k,MOtoc) := \sum_{l=0}^2 \sum_{m=0}^2 \sum_{n=0}^2 (MOtoc)_{i-1,l} \cdot MOtoc_{j-1,m} \cdot MOtoc_{k-1,n} \cdot (d_{1,0})_{m,n} \quad *$$

Funkce pro výpočet hydrostatického piezokoefficientu :

$$dh(i,MOtoc) := d(i,1,1,MOtoc) + d(i,2,2,MOtoc) + d(i,3,3,MOtoc)$$

Sada č.1:

$$d^{\text{eff}} = |d_{21}|$$

$$d_h^{\text{eff}} = d_h^{(2)}$$

Sada č.2:

$$d^{\text{eff}} = |d_{23}|$$

$$d_h^{\text{eff}} = d_h^{(2)}$$

Sada č.3: otočení okolo osy Y o úhel $\alpha := \frac{\pi}{4}$ [rad] proti směru hodinových ručiček

$$\text{Matice otočení : } A := \begin{bmatrix} \cos(\alpha) & 0 & -\sin(\alpha) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\alpha) & 0 & \cos(\alpha) \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\sqrt{2} & 0 & -\frac{1}{2}\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{2} & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

$$d(2, 1, 1, A) \Rightarrow \frac{1}{2} \cdot d_{21} - \frac{1}{2} \cdot d_{25} + \frac{1}{2} \cdot d_{23}$$

$$d(2, 2, 2, A) \Rightarrow d_{22}$$

$$d(2, 3, 3, A) \Rightarrow \frac{1}{2} \cdot d_{21} + \frac{1}{2} \cdot d_{25} + \frac{1}{2} \cdot d_{23}$$

$$d_h(2, A) \Rightarrow d_{21} + d_{23} + d_{22}$$

$$d^{\text{eff}} = | (d_{21} + d_{23} \pm d_{25}) / 2 |$$

$$d_h^{\text{eff}} = d_h^{(2)}$$

Sada č.4 a 5: otočení okolo osy Z o úhel $\beta := \frac{\pi}{4}$ [rad] proti směru hodinových ručiček

$$\text{Matice otočení : } B := \begin{bmatrix} \cos(\beta) & \sin(\beta) & 0 \\ -\sin(\beta) & \cos(\beta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\sqrt{2} & \frac{1}{2}\sqrt{2} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{2} & \frac{1}{2}\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Sada č.4:

$$d(3, 1, 1, B) \rightarrow \frac{1}{2} \cdot d_{36}$$

$$d(3, 2, 2, B) \rightarrow \frac{-1}{2} \cdot d_{36}$$

$$d(3, 3, 3, B) \rightarrow 0$$

$$d^{\text{eff}} = |d_{36} / 2|$$

$$dh(3, B) \rightarrow 0$$

$$d_h^{\text{eff}} = 0$$

Sada č.5:

$$d(1, 1, 1, B) \rightarrow \frac{1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{16} + \frac{1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{21} + \frac{1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{22}$$

$$d(1, 2, 2, B) \rightarrow \frac{-1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{16} + \frac{1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{21} + \frac{1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{22}$$

$$d(1, 3, 3, B) \rightarrow \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{23}$$

$$d^{\text{eff}} = |(d_{21} + d_{22} \pm d_{16}) \cdot \frac{\sqrt{2}}{4}|$$

$$dh(1, B) \rightarrow \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{21} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{22} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{23}$$

$$d_h^{\text{eff}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot d_h^{(2)}$$

Sada č.6 a 7: otočení okolo osy X o úhel $\gamma := \frac{\pi}{4}$ [rad] proti směru hodinových ručiček

$$\text{Matice otočení : } C := \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\gamma) & \sin(\gamma) \\ 0 & -\sin(\gamma) & \cos(\gamma) \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} & \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \\ 0 & \frac{-1}{2} \cdot \sqrt{2} & \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \end{bmatrix}$$

Sada č.6:

$$d(1, 1, 1, C) \rightarrow 0$$

$$d(1, 2, 2, C) \rightarrow \frac{1}{2} \cdot d_{14}$$

$$d(1, 3, 3, C) \rightarrow \frac{-1}{2} \cdot d_{14}$$

$$d^{\text{eff}} = |d_{14} / 2|$$

$$dh(1, C) \rightarrow 0$$

$$d_h^{\text{eff}} = 0$$

Sada č.7:

$$d(2, 1, 1, C) \rightarrow \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{21}$$

$$d(2, 2, 2, C) \rightarrow \frac{1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{22} + \frac{1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{23} + \frac{1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{34}$$

$$d(2, 3, 3, C) \rightarrow \frac{1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{22} + \frac{1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{23} - \frac{1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{34}$$

$$d^{\text{eff}} = |(d_{22} + d_{23} \pm d_{34}) \cdot \frac{\sqrt{2}}{4}|$$

$$dh(2, C) \rightarrow \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{21} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{22} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot d_{23}$$

$$d_h^{\text{eff}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot d_h^{(2)}$$

Sada č.8: otočení okolo osy Y o úhel $\alpha := \phi$ [rad] proti směru hodinových ručiček

$$\text{Matice otočení : } A := \begin{bmatrix} \cos(\alpha) & 0 & -\sin(\alpha) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\alpha) & 0 & \cos(\alpha) \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \cos(\phi) & 0 & -\sin(\phi) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\phi) & 0 & \cos(\phi) \end{bmatrix}$$

$$d(2, 1, 1, A) \Rightarrow \cos(\phi)^2 \cdot d_{21} - \cos(\phi) \cdot \sin(\phi) \cdot d_{25} + \sin(\phi)^2 \cdot d_{23}$$

$$d(2, 2, 2, A) \Rightarrow d_{22}$$

$$d(2, 3, 3, A) \Rightarrow \sin(\phi)^2 \cdot d_{21} + \cos(\phi) \cdot \sin(\phi) \cdot d_{25} + \cos(\phi)^2 \cdot d_{23}$$

$$d^{\text{eff}} = |d_{22}|$$

$$dh(2, A) \Rightarrow \cos(\phi)^2 \cdot d_{21} + \sin(\phi)^2 \cdot d_{23} + d_{22} + \sin(\phi)^2 \cdot d_{21} + \cos(\phi)^2 \cdot d_{23}$$

$$d_h^{\text{eff}} = d_h^{(2)}$$