

UNIWERSYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH I TECHNICZNYCH
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

mgr inż. Michał Rerak

PRACA DOKTORSKA

**Wpływ jonów samaru i prazeodymu na właściwości
ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$**

Promotor:

dr hab. Małgorzata Adamczyk–Habrajska, prof. UŚ

Promotor pomocniczy:

dr Jolanta Makowska

Sosnowiec, 2022

Pragnę serdecznie podziękować Pani promotor dr hab. Małgorzacie Adamczyk-Habrajskiej, prof. UŚ za ogromne pokłady cierpliwości do mojej osoby, zaufanie, wsparcie merytoryczne oraz cenne uwagi i wskazówki, które były bardzo pomocne i użyteczne w trakcie pisania niniejszej pracy doktorskiej.

Moje podziękowania również chciałbym złożyć Pani dr Jolancie Makowskiej za wsparcie merytoryczne i duchowe oraz pomocną dłoń i dobre słowo w trudnych momentach w trakcie moich studiów doktoranckich i pisania przedstawianej pracy.

Chciałbym również serdecznie podziękować Pani dr Katarzynie Osińskiej za życzliwość i chęć dzielenia się wiedzą oraz wskazówki, które bardzo ułatwiły mi napisanie przedstawianej pracy doktorskiej.

Podziękowania chciałbym także skierować Panu dr hab. Tomaszowi Goryczce, prof. UŚ za pomoc, której udzielił w trakcie wykonywania badań rentgenowskich.

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	5
2. KOMPENDIUM LITERATUROWE	7
2.1. Metody wytwarzania ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉	13
2.2. Właściwości ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉	17
2.3. Wpływ jonów samaru i prazeodymu na właściwości ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉	30
3. TEZA I CEL PRACY	39
4. METODYKA BADAŃ.....	40
4.1. Analiza termiczna	40
4.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa	42
4.3. Rentgenowska analiza fazowa i strukturalna.....	45
4.4. Badania właściwości mechanicznych.....	48
4.5. Badania dielektryczne i spektroskopia impedancyjna	50
5. PROCES TECHNOLOGICZNY.....	54
6. WYNIKI BADAŃ.....	58
6.1. Modyfikacja jonami Sm ³⁺	58
6.1.1. Analiza termiczna.....	58
6.1.2. Zmiany strukturalne ceramiki domieszkowanej jonami Sm ³⁺	63
6.1.3. Mikrostruktura ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ domieszkowanej samarem	67
6.1.4. Analiza składu chemicznego w mikroobszarach (EDS)	69
6.1.5. Wpływ jonów Sm ³⁺ na właściwości mechaniczne ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉	72
6.1.6. Właściwości dielektryczne ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ modyfikowanej jonami Sm ³⁺ ..	74
6.1.6.1. Przenikalność elektryczna	74
6.1.6.2. Impedancja	83
6.2. Domieszkowanie jonami prazeodymu	108
6.2.1 Analiza termiczna ceramiki.....	108
6.2.2. Wpływ jonów Pr ³⁺ na strukturę ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉	111
6.2.3. Mikrostruktura ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ modyfikowanej prazeodymem.....	113
6.2.4. Analiza składu chemicznego w mikroobszarach (EDS)	115
6.2.5. Właściwości mechaniczne ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ domieszkowanej jonami Pr ³⁺ ..	117
6.2.6. Właściwości dielektryczne ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ modyfikowanej jonami Pr ³⁺ ..	118
6.2.6.1. Przenikalność elektryczna	118

6.2.6.2. Spektroskopia impedancyjna.....	124
7. PODSUMOWANIE.....	138
8. BIBLIOGRAFIA	144
STRESZCZENIE.....	157
ABSTRACT.....	158

1. WPROWADZENIE

Ceramika należy do najstarszych materiałów inżynierskich wytwarzanych i wykorzystywanych przez człowieka. Liczne źródła historyczne wskazują, że towarzyszy ona ludzkości od zarania dziejów. Ceramika jest nie tylko żywym świadkiem narodzin pisma, ale również źródłem wiedzy o podwalinach dzisiejszych systemów prawnych, handlowych i administracyjnych. Teksty zapisane na tabliczkach ceramicznych odkopanych na terenie starożytnego Egiptu, Rzymu czy Grecji dokumentują rozwój czynności prawnych, prywatnych, dokumentów publicznych, a także administracji, handlu i obrotu gruntami [1, 2].

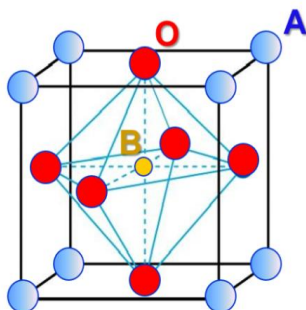
Samo słowo ceramika wywodzi się od greckiego słowa *Keramicos*, które oznacza „czynione w ogniu”. Obecne znaczenie tego słowa obejmuje wiele wyrobów klasycznej ceramiki właściwej (m. in. porcelanę, fajans), spieków ceramicznych, materiałów dielektrycznych [3]. Wyroby ceramiczne można znaleźć w wielu dziedzinach współczesnej działalności człowieka. Królują one na blokach operacyjnych (skomplikowane przyrządy chirurgiczne), w przemyśle motoryzacyjnym (filtry płynów i gazów czy tarcze hamulcowe), a nawet w kosmonautyce, w której materiały ceramiczne są wykorzystywane jako pokrycia ścian zewnętrznych wahadłowców [4, 5]. Istnieje również pojęcie ceramiki elektrotechnicznej. Za datę narodzin tego rodzaju ceramiki uważa się rok 1835, w którym to do powszechnego użytku weszły porcelanowe izolatory przeznaczone do izolacji linii telegraficznych. Były one nie tylko prekursorem izolatorów linii przesyłowych niskiego i wysokiego napięcia [6], ale również szeroko pojmowanej obecnie elektroceramiki funkcjonalnej. W tego typu materiałach współistnieje wiele interesujących właściwości, między innymi elektrycznych, piezoelektrycznych, piroelektrycznych, magnetycznych, luminescencyjnych i fotoluminescencyjnych [7-13]. W świecie, w którym króluje miniaturyzacja układów stosowanych w elektronice cyfrowej, a użytkownicy poszukują urządzeń funkcjonalnych, niezbędne jest poszukiwanie technologii i materiałów zwiększających wydajność i zmniejszających rozmiary urządzeń. Materiały ceramiczne w pełni odpowiadają tym oczekiwaniom. Wspomniane właściwości materiałów ceramicznych implikują ich potencjalne wykorzystanie w wytwarzaniu czujników, przetworników napięciowo prądowych, dysków twardych, pamięci FRAM i DRAM [14].

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono technologię ceramiki ferroelektrycznej o strukturze Aurivilliusa - $BaBi_2Nb_2O_9$, modyfikowanej jonami samaru i prazeodymu oraz wpływu tych domieszek na strukturę, mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne

i elektryczne ceramiki bazowej. Autor podjął próbę znalezienia odpowiedniego stężenia modyfikatora, które pozwoli na wygenerowanie w materiale odpowiednich właściwości dielektrycznych. Praca jest podzielona na dwie główne części, pierwszą z nich jest część teoretyczna będąca kompendium literaturowym przedstawiającym dotychczasowy stan wiedzy na temat ceramiki niobianu bizmutu (III) baru, charakterystykę zastosowanych technik pomiarowych oraz tezę będącą wynikiem dokonanego przeglądu literaturowego. W części drugiej - eksperymentalnej zawarto opis zastosowanego procesu technologicznego, a także wyniki badań własnych, włącznie z ich deskrypcją. Pracę wieńczy rozdział zawierający konkluzję wysuniętą na podstawie wykonanych doświadczeń w odniesieniu do wiedzy zawartej w bibliografii przedmiotu.

2. KOMPENDIUM LITERATUROWE

Istnieje pewna gama materiałów o strukturze typu perowskitu, którą można opisać ogólnym wzorem $[ABX_3]$, gdzie miejsce atomu A zajmują jony metali alkalicznych lub metali ziem rzadkich, natomiast w miejsce atomu B wbudowują się jony metali przejściowych [1]. Niezaburzoną, teoretyczną strukturę krystaliczną perowskitu tworzą dwa ostrosłupy o wspólnej podstawie zajmujące środek sześcianu. Naroża sześcianu są zajęte przez atomy A, a w środku znajduje się atom B. Atom B jest otoczony przez 6 atomów tlenu umiejscowionych w środku każdej ściany sześcianu. Atomy tlenu wraz z atomem B tworzą oktaedr BO_6 (rys.1) [15].

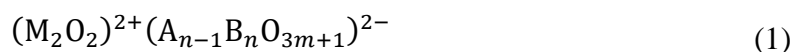


Rys.1. Komórka elementarna perowskitu [15].

W rzeczywistości komórka ta daleko odbiega od ideału. Deformacje, będące skutkiem naprężeń występujących w strukturze, wywołane są różnicami promieni jonowych pierwiastków budujących związek. To właśnie one determinują właściwości fizyczne materiału. Struktura perowskitu stanowi formę wyjściową do budowy związków o strukturze perowskitów warstwowych, wśród których można wyróżnić trzy podstawowe typy struktury:

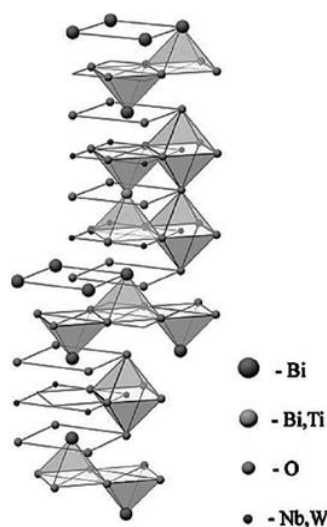
- typu Ruddlesdena – Poppera, która charakteryzuje się regularnie ułożonymi warstwami o strukturze perowskitu (ABO_3) rozdzielonymi warstwami o strukturze soli kamiennej AO [8, 16-20],
- typu Diona – Jacobsona (D-J), opisaną następującą formułą stechiometryczną: $A' [A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, gdzie A' oznacza jon metalu alkalicznego lub metalu ziem rzadkich, zaś B - jon metalu przejściowego [16, 20-21, 23],
- Aurivilliusa, której nazwa pochodzi od nazwiska odkrywcy Bengta Aurivilliusa [4, 22-24].

Materiały ceramiczne, których właściwości są przedmiotem niniejszej dysertacji, przynależą do ostatniej grupy związków. Dlatego też warto jej poświęcić nieco więcej uwagi. Związki o strukturze Aurivilliusa można opisać wzorem ogólnym (1) [4, 22-26].



Zaprezentowana formuła chemiczna wskazuje, że struktury te zbudowane są z regularnie ułożonych warstw $(Bi_2O_2)^{2+}$ oraz bloków perowskitowych $(A_{n-1}B_nO_{3m+1})^{2-}$ (rys.2) [27], gdzie n oznacza liczbę warstw tych bloków. Podsięć A jest zwykle obsadzana przez kationy takie jak: Bi^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} [26, 28]. Natomiast w podsięci B swoje miejsce znajdują jony Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+} [28, 29]. Miejsce kationu M w warstwach tlenowych zajmują zazwyczaj jony bizmutu [4]. Przez wiele lat twierdzono, że inne obsadzenia jonu M są niemożliwe, ponieważ warstwy te pełnią rolę termodynamicznej stabilizacji elementów struktury [30]. Jednak nowsze badania, przeprowadzone przez różne grupy badawcze dowiodły, że chociaż częściowo możliwe jest podstawienie jonów innych pierwiastków, między innymi Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} czy Te^{4+} w warstwy $(M_2O_2)^{2+}$ struktury Aurivilliusa [4, 28, 31-34].

Rozliczne możliwości podstawień jonów zarówno w strukturę bloków perowskitowych, jak i w warstwy bizmutowo – tlenowe, stwarzają szerokie spektrum modyfikacji omawianych związków, a co za tym idzie prawie dowolną modyfikację ich właściwości fizycznych [4].

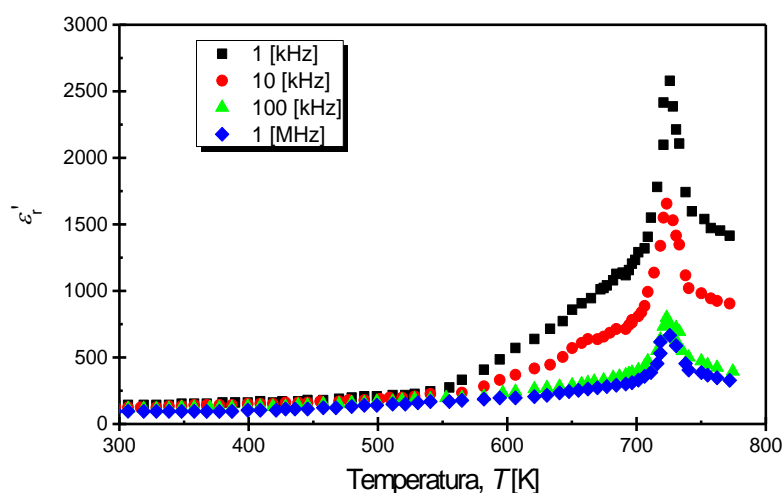


Rys.2. Schemat ogólny struktury Aurivilliusa [27].

Generalnie związki o strukturze Aurivilliusa można podzielić, ze względu na strukturę, na dwa typy:

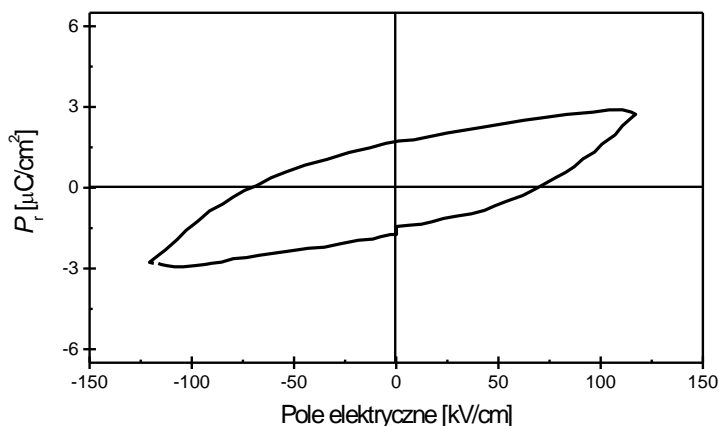
- związki charakteryzujące się zbyt niską wartościowością jonu w podsieci A [21, 31-34, 36]. Przykładem związków o takiej strukturze są $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ oraz $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. Materiały te wykazują symetrię rombową lub jednoskośną, natomiast zbyt niska wartościowość kationu A jest kompensowana poprzez skorelowane przechyły lub deformację oktaedrów tlenowych [21],
- związki posiadające kation A o zawyżonej wartościowości. Przykładem tego typu materiałów jest związek $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), najbardziej znany i wszechstronnie przebadany przedstawiciel perowskitów warstwowych. W przypadku materiałów tego typu naprężenia sieci krystalicznej kompensowane są głównie poprzez zamianę kationów w podsieciach, co nie jest jednoznaczne z całkowitym brakiem dystorsji strukturalnych.

Wspomniany związek $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ charakteryzuje się cechami typowymi dla materiałów ferroelektrycznych. Ferroelektryczność odkryto w nim na początku lat 60-tych XX wieku [37]. Według autorów pracy [38] pojawienie się polaryzacji spontanicznej w ceramice SBN jest wynikiem przesunięcia atomów względem pozycji zajmowanej w rodzinnej strukturze. Warstwy Bi_2O_2 i SrNb_2O_2 przesuwają się w przeciwnych kierunkach wzdłuż osi A. Płaszczyzny NbO_2 są poddawane naprężeniom ściskającym, podczas gdy płaszczyzny SrO - naprężeniom rozciągającym. Pod wpływem tych naprężeń, a także obecności warstw Bi_2O_2 powyżej i poniżej perowskitowych komórek SrNbO_7 , oktaedry tlenowe ulegają dystorsji prowadząc do pojawienia się struktury *A21am*. Faza ferroelektryczna w ceramice SBN rozciąga się do temperatury $T=723\text{K}$, w której następuje ostre przejście fazowe do fazy paraelektrycznej (rys.3) [38].



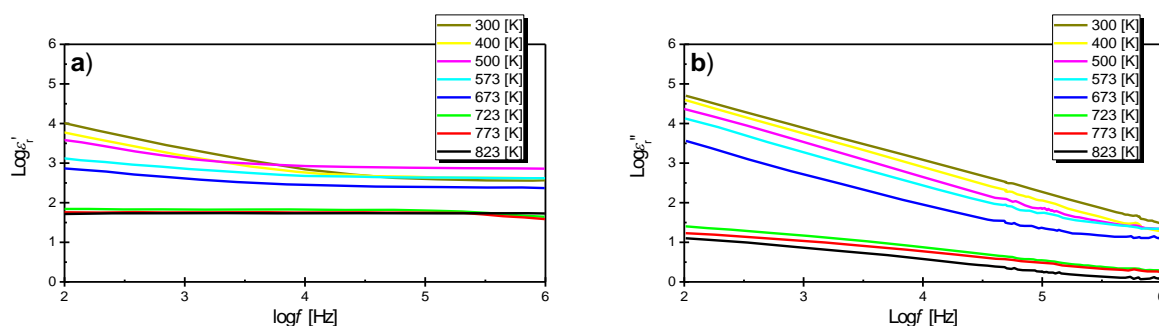
Rys.3. Zależność temperatury T i składowej części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ϵ'_r dla pola pomiarowego z zakresu różnych częstotliwości [38].

Pętla histerezy przedstawiona na rysunku 4 pokazuje, że wartość polaryzacji stałej notowana dla ceramiki SBN jest równa $P_r=2,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$, natomiast pole koercji osiąga niewielkie wartości co świadczy o tym, że materiał wykazuje bardzo dobre właściwości ferroelektryczne [39].



Rys.4. Pętla histerezy dla ceramiki SrBi₂Nb₂O₉ [39].

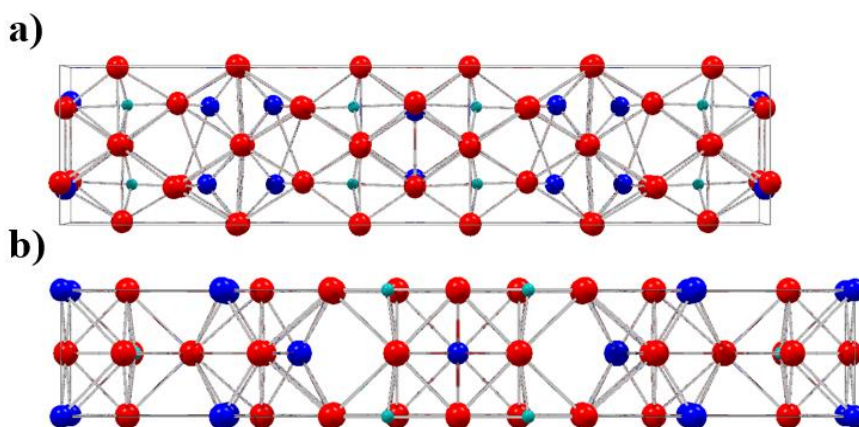
Charakterystyki zaprezentowane na rysunku 3 ujawniają istnienie silnej dyspersji częstotliwościowej przenikalności elektrycznej. Na kolejnym rysunku (rys.5) przedstawiono zależności częstotliwościowe części rzeczywistej i urojonej przenikalności elektrycznej wykonane dla kilku wybranych wartości temperatury. Na ich podstawie można jednoznacznie stwierdzić, że w omawianym materiale pojawia się silna dyspersja częstotliwościowa przenikalności elektrycznej, przy czym dyspersja części urojonej jest silniejsza niż części rzeczywistej. Ważne są również inne cechy omawianych zależności częstotliwościowych, a mianowicie wzrost dyspersji w wysokich temperaturach i niskich częstotliwościach przy jednoczesnym prawie całkowitym jej braku w zakresie wysokich częstotliwości. Cechy te jednoznacznie wskazują, że obserwowane zjawisko dyspersji jest związane z obecnością ładunku przestrzennego [38].



Rys.5. Zależność logarytmu składowej części a) rzeczywistej ϵ'_r i b) urojonej przenikalności elektrycznej ϵ''_r od logarytmu częstotliwości dla różnych wartości temperatury [38].

Dodatkowym atutem ceramiki SBN jest jej duża odporność na efekty zmęczenia ferroelektrycznego - materiał ten wytrzymuje nawet do 10^{12} cykli przełączeń polaryzacji [37]. Cechę tę omawiany materiał zawdzięcza swojej strukturze krystalicznej, która sprzyja tzw. zjawisku amortyzacji [40]. Powyższe cechy czynią ceramikę $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ bardzo atrakcyjną z aplikacyjnego punktu widzenia.

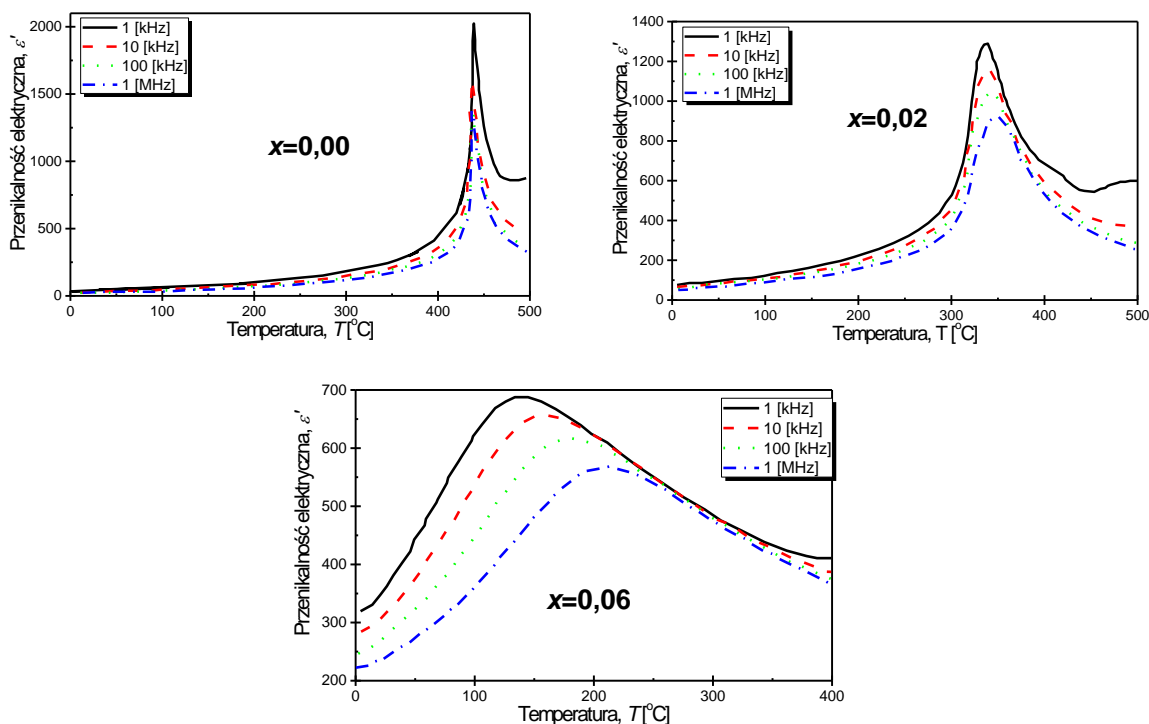
Innym materiałem polikrystalicznym należącym do rodziny perowskitów warstwowych jest ceramika $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN). Materiał ten charakteryzuje się warstwową strukturą Aurivilliusa, którą tworzą warstwy perowskitowe wycięte z regularnej sieci krystalicznej za pomocą dwóch płaszczyzn (001) przeplatających się z warstwami bizmutowo - tlenowymi. Sąsiednie warstwy pseudoperowskitowe są przesunięte względem siebie w rodzinie kierunków [110]. W ten sposób we wspomnianym kierunku następują po sobie kolejno wycinki łańcuchów złożonych z oktaedrów tlenowych połączonych ze sobą wierzchołkami, a także wycinki regularnych poliedrów BO_{12} i AO_{12} , połączonych za pomocą krawędzi. Ceramika $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ może krystalizować w strukturze rombowej lub tetragonalnej (rys.6) [4, 18, 22-24, 40]. Autorzy prac [4, 8, 38, 41] zauważyli, że komórka elementarna związku $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ma charakter tetragonalny i jest pozbawiona przechyłów oktaedrów charakterystycznych dla $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ czy $\text{Ba}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$. Fakt ten jest konsekwencją występowania w ceramice $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ słabszego, w porównaniu do wymienionych związków, oddziaływania między jonami Ba i O [4, 35, 42].



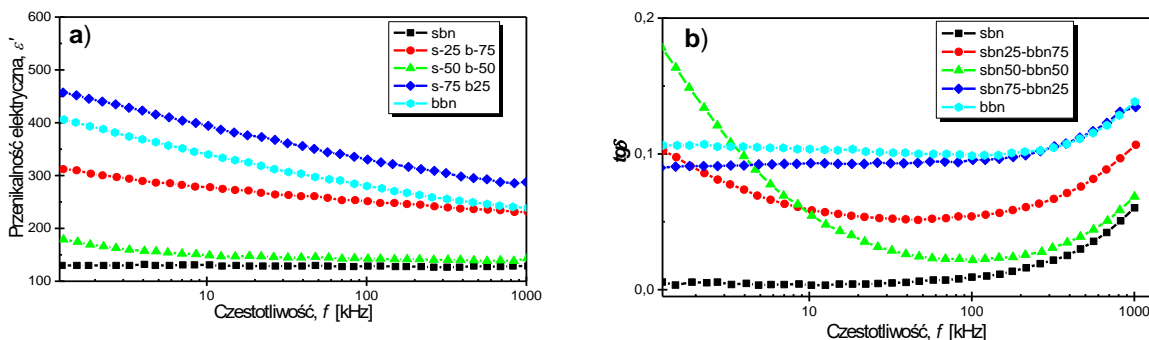
Rys.6. Schemat struktury $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ krystalizującej w: a) strukturze rombowej i b) strukturze tetragonalnej [40].

Brak opisanych powyżej przechyłów rzutuje na właściwości omawianego związku, w szczególności na właściwości ferroelektryczne, co można zauważyć badając konsekwencje podmiany jonów strontu jonami baru [42, 43]. Stopniowa zamiana jonów strontu jonami baru powoduje zwiększanie wartości przenikalności elektrycznej i przesuwanie jej maksimum

w kierunku niższych temperatury (rys.7) [43] oraz nieznaczne zwiększenie tangensa kąta strat dielektrycznych (rys.8) [42]. Stopniowa redukcja przechyłów oktaedrow prowadzi do silnego rozmycia przejścia fazowego [40-43].



Rys.7. Temperaturowa zależność części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ϵ' dla różnych ułamków molowych ceramiki $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [44].



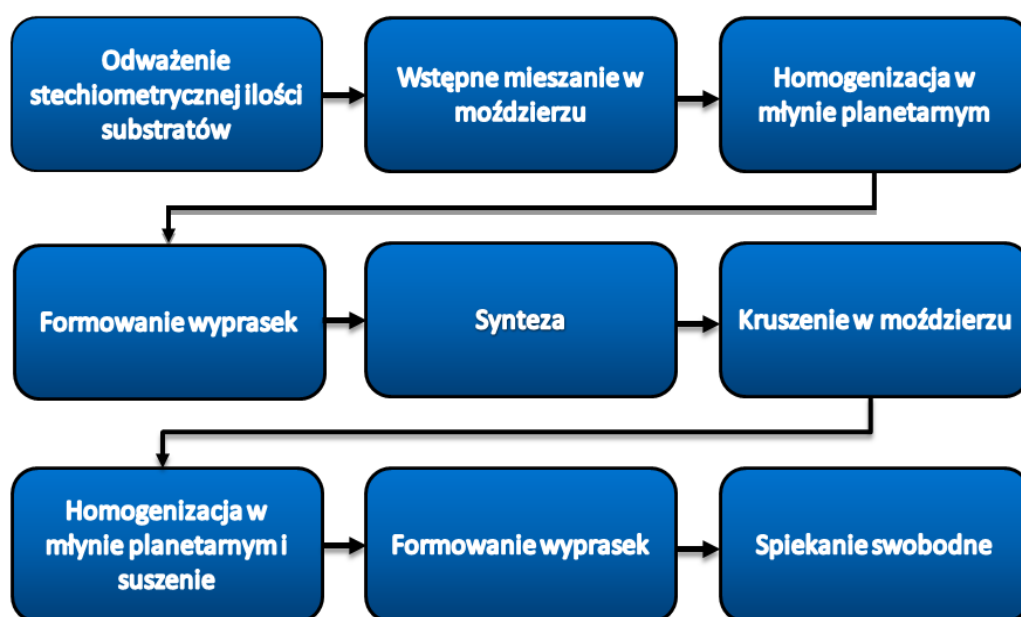
Rys.8. Zależność częstotliwości od: a) części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ϵ' i b) tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami Sm i Ba [42].

Całkowita substytucja jonów strontu jonami baru prowadzi do powstania ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ o niezwykle interesujących właściwościach dielektrycznych, silnie zależnych od warunków technologicznych [41-43].

2.1. Metody wytwarzania ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

Właściwości fizyczne, a w szczególności właściwości dielektryczne i mikrostrukturalne ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, wykazują silną zależność od zastosowanej technologii. Na podstawie analizy literatury można wyróżnić trzy główne metody syntezy materiału: metoda reakcji syntezy w fazie stałej, metoda współstrącania oraz metoda zolowo-żelowa.

Metoda reakcji syntezy w fazie stałej jest najczęściej stosowaną metodą wytwarzania ceramiki. Z uwagi na fakt, że proces technologiczny nie jest zbyt skomplikowany można go łatwo wdrożyć na skalę przemysłową. Metoda ta, ze względu na stosunkowo niską cenę substratów, należy do jednych z najbardziej ekonomicznych metod wytwarzania ceramicznych materiałów ferroelektrycznych. Na rysunku 9 przedstawiono schemat procesu technologicznego dla metody reakcji syntezy w fazie stałej [44].

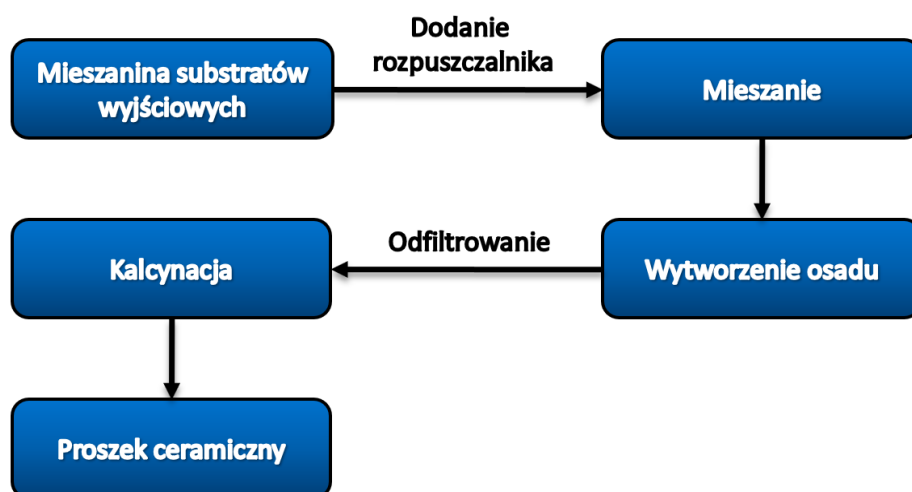


Rys.9. Schemat procesu technologicznego dla metody reakcji syntezy w fazie stałej.

Pierwszym etapem wytwarzania ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ metodą reakcji syntezy w fazie stałej jest odważenie substratów w odpowiednich proporcjach stechiometrycznych. Za substraty reakcji posłużyć mogą: tlenek niobu (V) Nb_2O_5 , tlenek bizmutu (III) Bi_2O_3 oraz węglan baru BaCO_3 . Uzyskaną w wyniku ważenia mieszaninę prekursorów poddaje się procesowi homogenizacji początkowo w moździerzu, a następnie w planetarnym młynie kulowym przez $t=24\text{h}$. Kolejna faza procesu polega na suszeniu proszków w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza przez $t=24\text{h}$. Ujednorodnioną stechiometryczną mieszaninę prasuje się w wypraski o średnicy $d=25\text{mm}$ pod ciśnieniem $p=300\text{MPa}$, które gwarantuje dobre

zagęszczenie niewypalanej kształtki. Wytworzone wypraski poddaje się procesowi syntezy. Na podstawie informacji zawartych w publikacjach naukowych można stwierdzić, że temperatura, w której ten proces zachodzi zmienia się w zakresie $T=(800-1000)^{\circ}\text{C}$ [9, 41, 45-46]. Następnie zsyntezowane wypraski są kruszone w młynku, ponownie mielone na mokro przez $t=24\text{h}$ i suszone na powietrzu przez $t=24\text{h}$. Ostatnim etapem wytwarzania jest spiekanie swobodne. Porównując dane literaturowe można zauważyć, że w przypadku wytwarzania ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ istnieją duże rozbieżności w warunkach tego procesu. Uogólniając należy stwierdzić, że temperatura spiekania podawana przez cytowanych powyżej autorów mieści się w zakresie $T=(1050-1200)^{\circ}\text{C}$ [9, 41, 44-45], natomiast czas nie jest krótszy niż $t=2\text{h}$ i nie przekracza $t=13\text{h}$ [9, 41, 44, 45]. Właściwości fizykochemiczne próbek uzyskanych w tak zróżnicowanych warunkach są diametralnie odmienne.

Drugą techniką stosowaną do otrzymywania ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ jest metoda współstrącania (rys.10). Jest to jedna z najstarszych i często stosowanych metod wytwarzania proszków ceramicznych. Polega ona na zmieszaniu roztworu zawierającego sole lub wodorotlenki różnych kationów z odczynnikiem strącającym. Strąceniu z roztworu mogą ulec tylko te związki chemiczne, dla których iloczyny rozpuszczalności nie są przekroczone w stosunku do małego stężenia związku. Ważnym elementem metody współstrącania jest utrzymanie odpowiedniego pH roztworu. Produktem reakcji współstrącania jest osad, który następnie odfiltruje się i suszy. Końcowym etapem jest kalcynacja, w wyniku której uzyskuje się proszek ceramiczny [47-48]. Należy nadmienić, że przy pomocy tej metody uzyskiwane są proszki ceramiczne o wysokiej czystości, jak i jakości [47-48].



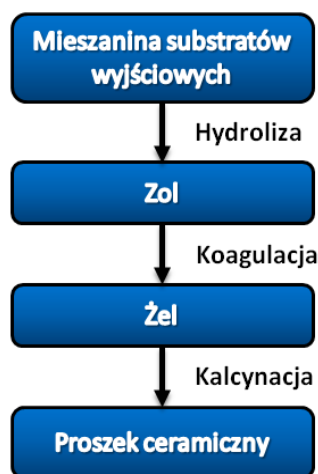
Rys.10. Schemat wytwarzania proszku ceramicznego za pomocą metody współstrącania [47].

Aby wytworzyć ceramikę $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ stosując metodę współstrącania za substraty stosuje się: tlenek niobu (V), azotan (V) bizmutu (III) oraz chlorek baru. W metodzie tej wytworzenie stechiometrycznej mieszaniny substratów polega na rozpuszczeniu chlorku baru ($\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) w wodzie destylowanej, a azotan (V) bizmutu (III) rozpuszcza się w kwasie azotowym (V), co pomaga zapobiec wytrącaniu się jonów bizmutu (III). Podgrzany i wymieszany z wodą ostatni substrat, jakim jest tlenek niobu (V) (Nb_2O_5), homogenizuje się z kwasem fluorowodorowym przez $t=20\text{h}$ w celu wytworzenia fluorku niobu (V) NbF_5 . Następnie miesza się roztwór chlorku baru z roztworem fluorku niobu (V) i dodaje się stężony kwas solny. Mieszaninę wszystkich prekursorów homogenizuje się wraz z roztworami amoniaku i szczawianu amonu, aż do uzyskania $\text{pH}>10$ zapewniającego całkowite strącenie związków z roztworu wodorotlenków. Uzyskany w ten sposób osad jest następnie przesączany i suszony w temperaturze $T=100^\circ\text{C}$ przez $t=12\text{h}$. Końcowym etapem omawianego procesu jest kalcynacja otrzymanego materiału. Wytworzony proszek jest następnie prasowany i spiekany celem nadania odpowiednich właściwości fizycznych i kształtu gotowemu wyrobowi [48].

Inną niezwykle ciekawą metodą, z punktu widzenia właściwości fizycznych końcowego produktu, jest metoda zolowo - żelowa. Stosując ją możliwe jest wytworzenie materiału o wysokiej homogeniczności mikrostruktury. Niewątpliwą zaletą omawianej technologii jest fakt, że wytworzone proszki można spiekać w niższych temperaturach uzyskując wysoką gęstość materiału zachowując żądany skład chemiczny. Metoda zolowo - żelowa wykorzystywana jest głównie do uzyskiwania powłok ceramicznych bądź nanomateriałów [47, 49-51].

Metoda zol - żel jest technologią mokrej syntezy chemicznej proszków ceramicznych. Jej istotą jest wytworzenie roztworu koloidalnego stosując reakcję hydrolizy, a następnie kondensacji wytworzonych związków przejściowych. Zol jest koloidalną zawiesiną zdyspergowanych cząstek fazy stałej w fazie ciekłej. Zol można wytworzyć poprzez rozproszenie w kwasie pewnych wodorotlenków bądź bezpośrednio w wyniku hydrolizy, czyli połączenia z wodą odpowiednich roztworów soli. Otrzymany zol pozostawia się do żelowania, podczas którego następuje przejście od lepkiej cieczy do elastycznej fazy stałej. Żelujący się związek chemiczny tworzy rozgałęzioną sieć rozciągającą się na całą objętość żelującego układu. Następnie żel poddaje się kontrolowanemu suszeniu tak, by układ utracił swoją płynność. Ostatnim etapem jest kalcynacja w zakresie temperatury $T=(400-800)^\circ\text{C}$, w wyniku której otrzymuje się związek chemiczny. Poprzez odpowiedni dobór prędkości suszenia możliwe jest kontrolowanie naprężeń i odkształceń żelu, a co za tym idzie

odpowiedniej ziarnistości i właściwości fizycznych zsyntezowanego proszku [47, 49-51]. Schemat wytwarzania proszków metodą zolowo - żelową przedstawiono na rysunku 11 [47].



Rys.11. Schemat metody zolowo - żelowej wytwarzania proszku ceramicznego [47].

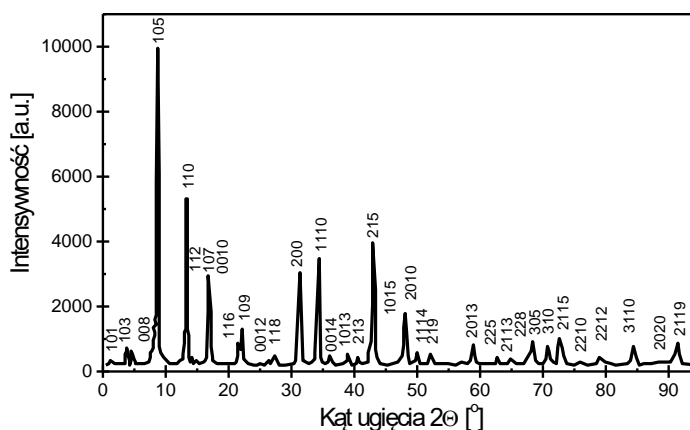
W wytwarzaniu ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ metodą zolowo – żelową jako prekursorzy reakcji syntezy stosuje się zazwyczaj sole kwasów organicznych i alkoholany takie jak: octan baru, octan bizmutu (III) oraz etanolan niobu (V). Natomiast glikol etylenowy lub 2-methoxyetanol pełnią rolę rozpuszczalników. Octan baru i octan bizmutu (III), przygotowane w odpowiednich proporcjach stechiometrycznych są mieszane z glikolem etylenowym. Otrzymany roztwór podgrzewany jest aż do temperatury $T=120^\circ\text{C}$ i mieszany przez $t=1\text{h}$ w celu rozpuszczenia wszystkich składników. Uzyskana mieszanina jest schładzana do temperatury pokojowej. Roztwór etanolanu niobu rozpuszcza się w 2-methoxyetanolu pełniącym rolę rozpuszczalnika. Roztwór niobu łączy się następnie z roztworem baru oraz bizmutu i miesza, w wyniku czego dochodzi do reakcji syntezy. Hydrozol uzyskuje się w wyniku zajścia reakcji hydrolizy w układzie, po dodaniu do roztworu Ba - Bi - Nb wody. Suszenie zolu powoduje, że układ koloidalny traci swą płynność i staje się żelem, który następnie się suszy i kalcynuje w temperaturze $T=700^\circ\text{C}$ przez $t=3\text{h}$. Wygrzany proszek poddaje się rozdrabnianiu i homogenizacji na mokro w młynie przez $t=24\text{h}$. Ostatnim etapem jest zagęszczenie proszku metodą prasowania jednoosiowego i spiekanie przez $t=6\text{h}$ w atmosferze powietrza w temperaturze $T=1100^\circ\text{C}$ [51].

Zmiana parametrów technologicznych może indukować odmienne właściwości fizyczne. Potwierdzeniem tej tezy są różnice we właściwościach ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ uzyskanej przy zastosowaniu trzech różnych metod, szerzej opisane w następnym rozdziale niniejszej dysertacji.

2.2. Właściwości ceramiki BaBi₂Nb₂O₉

Jak wspomniano we wcześniejszym rozdziale, istnieje duża zależność pomiędzy właściwościami fizycznymi, a metodą wytwarzania ceramiki BaBi₂Nb₂O₉. Zastosowanie zróżnicowanych parametrów technologicznych, nawet w przypadku tych samych substratów, może indukować zupełnie odmienne właściwości fizyczne. Stąd konieczne jest zaprojektowanie procesu technologicznego w taki sposób, aby uzyskać finalny wyrób cechujący się wysoką jakością i bardzo dobrymi właściwościami ferroelektrycznymi.

W literaturze przedmiotu pojawiają się doniesienia o niezwykle interesujących właściwościach ferroelektrycznych ceramiki niobianu bizmutu (III) baru (BaBi₂Nb₂O₉), co implikuje szeroki zakres możliwości aplikacyjnych we współczesnej elektronice i elektrotechnice. Ceramika niobianu bizmutu (III) baru charakteryzuje się jednofazową strukturą tetragonalną należącą do grupy przestrzennej I4/mmm [54]. Przykładowy dyfraktogram został przedstawiony na rysunku 12 [52].



Rys.12. Dyfraktogram rentgenowski ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ spiekanej w temperaturze $T=1100^{\circ}\text{C}$ przez $t=6\text{h}$ [52].

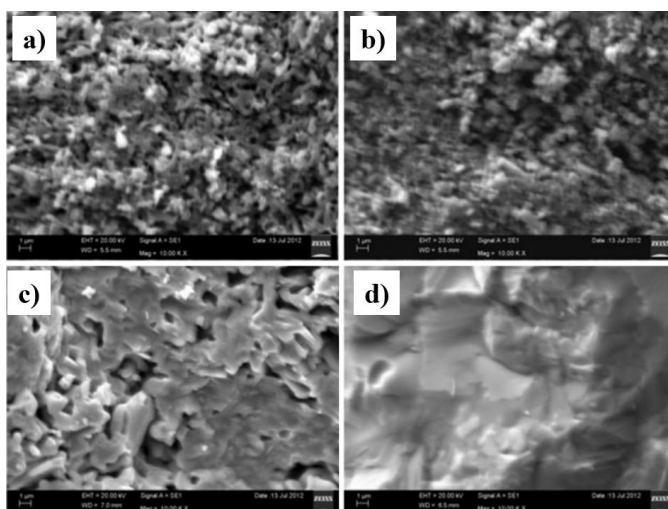
Autorzy pracy [52] zauważyli, że parametry komórki elementarnej ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ zmieniają się nieznacznie w zależności od warunków technologicznych (tabela 1) [4].

Tab.1. Zestawienie parametrów komórki w zależności od temperatury spiekania [4].

Temperatura [°C]	a, b [Å]	c [Å]
1050	3,948	25,71
1120	3,918	25,62

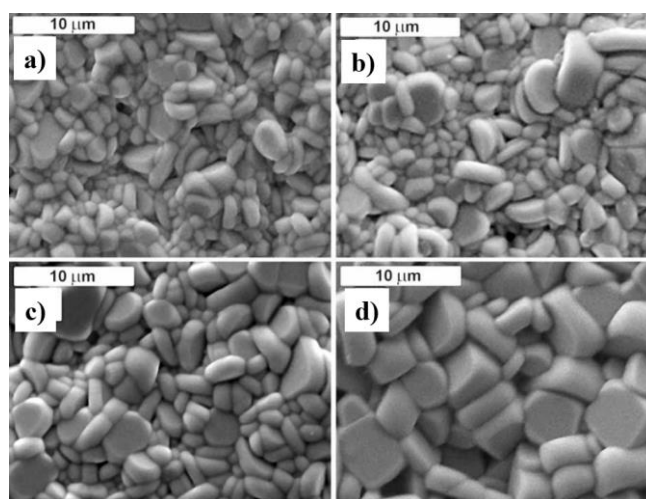
Z danych zamieszczonych w powyższej tabeli (tab.1.) jasno wynika, że temperatura spiekania nie ma znaczącego wpływu na parametry komórki elementarnej. Właściwości te

w przypadku dwóch różnych wartości temperatury spiekania zmieniają się nieznacznie [4]. Obrazy SEM ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ spiekanej w różnej temperaturze, lecz w stałym reżimie czasowym, przedstawiono na rysunku 13 [53].



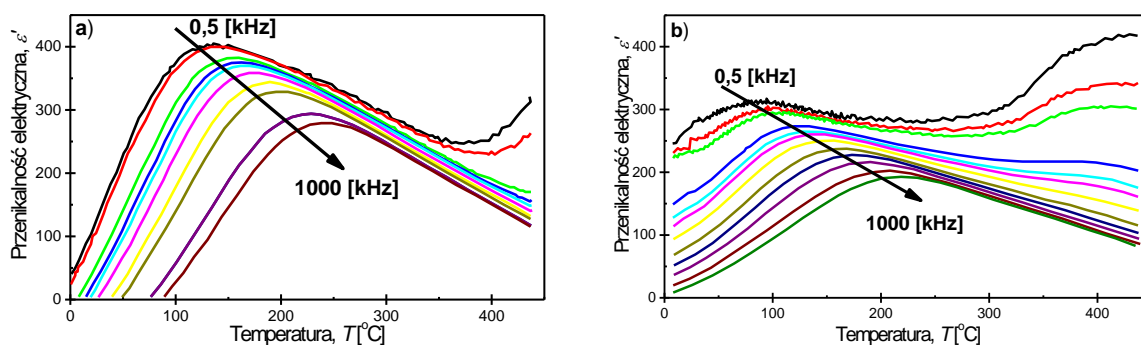
Rys.13. Obrazy SEM ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ spiekanej przez $t=5\text{h}$ w temperaturze: a) $T=800^\circ\text{C}$, b) $T=900^\circ\text{C}$, c) $T=1000^\circ\text{C}$ i d) $T=1100^\circ\text{C}$ [53].

Prezentowane obrazy mikrostruktury ceramiki wskazują, że wraz ze wzrostem temperatury spiekania wielkość ziarna rośnie, a granice między ziarnowe ulegają zatarciu [53]. Natomiast autorzy publikacji [54] uzyskali zupełnie inne rezultaty. Obrazy SEM przedstawione przez nich (rys.14), pokazują, iż wraz ze wzrostem temperatury rzeczywiście rośnie wielkość ziaren, jednak w tym przypadku ziarna przyjmują bardziej ostre i kanciaste kształty [56]. Warto podkreślić, że w tym przypadku czas spiekania wynosił $t=6\text{h}$.



Rys.14. Obraz SEM ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ spiekanej w temperaturze: a) $T=1050^\circ\text{C}$, b) $T=1070^\circ\text{C}$, c) $T=1090^\circ\text{C}$ oraz d) $T=1120^\circ\text{C}$ [54].

Zmienne warunki technologiczne implikują zmiany właściwości fizycznych omawianego materiału, a w szczególności właściwości dielektrycznych, o czym świadczą charakterystyki temperaturowe przenikalności elektrycznej wyznaczone dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ zsyntezowanej metodą zolowo – żelową, a spiekanej swobodnie oraz prasowanej na gorąco, co przedstawia rysunek 15 [51].



Rys.15. Krzywe zależności przenikalności elektrycznej ϵ' od temperatury T dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ zsyntezowanej metodą zolowo żelową: a) spiekanej swobodnie w $T=1100^\circ\text{C}$ i b) prasowanej na gorąco w $T=1060^\circ\text{C}$ [51].

Mimo, iż ceramika wykonana metodą zolowo-żelową spiekana swobodnie charakteryzuje się znacznie wyższymi wartościami przenikalności dielektrycznej niż jej odpowiedniczka, która była prasowana na gorąco, to jednak wartości te nie przekraczają $\epsilon=500$. Jest to cecha odróżniająca te materiały od klasycznych ferroelektrycznych relaksorów (PMN czy PLZT), w których wartość przenikalności elektrycznej znacznie przekracza $\epsilon=1000$ [55-57]. Za tę dużą różnicę odpowiedzialne są dwa mechanizmy. Mianowicie anizotropia struktury krystalicznej (w wyniku której osłabieniu ulegają oddziaływania między momentami dipolowymi) oraz mniejsza polaryzowalność jonów Ba^{2+} w porównaniu z jonami Pb^{2+} . Cechą typową dla materiałów wykazujących cechy ferroelektrycznych relaksorów jest znaczne rozmycie przejścia fazowego. Właściwość ta ujawnia się nie tylko na charakterystykach prezentowanych w niniejszej pracy, ale jest zauważalna również przez innych autorów [4, 46, 58]. Wiąże się ona z niemożnością stosowania klasycznego prawa Curie - Weissa w szerokim zakresie temperaturowym, tj. powyżej temperatury T_m , aż do temperatury określanej w literaturze jako temperatura T_{dev} [46], co prezentuje rysunek 16. Do opisu zależności $1/\epsilon(T)$ w dyskutowanym zakresie temperatury stosowane jest zmodyfikowane prawo Curie - Weissa (2) [45, 59].

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{max}} = \frac{(T - T_{max})^\gamma}{C} \quad (2)$$

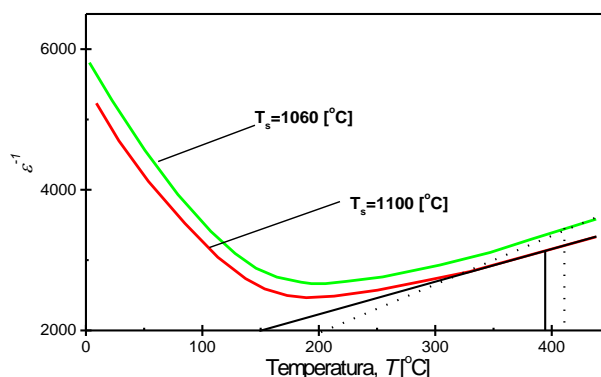
gdzie:

ε_{max} - maksymalna wartość przenikalności elektrycznej w temperaturze przejścia,

T_{max} - temperatura przejścia fazowego,

γ - stopień rozmycia,

C - stała.

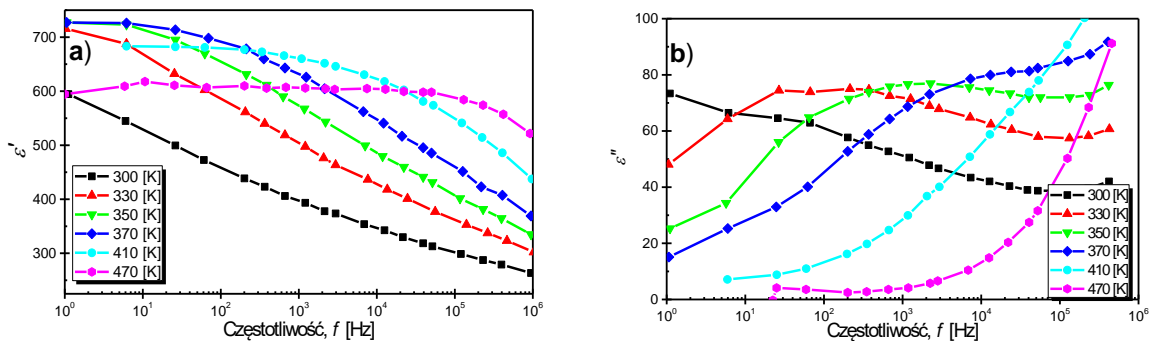


Rys.16. Zależność temperaturowa odwrotności rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej ε^{-1} wyznaczona dla procesu chłodzenia, w polu pomiarowym o częstotliwości $f=100\text{kHz}$, dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ spiekanej w temperaturze $T=1060^\circ\text{C}$ i $T=1100^\circ\text{C}$ [4].

Na podstawie powyższej zależności możliwe jest wyznaczenie stopnia rozmycia przejścia fazowego. W niobianie bizmutu (III) baru wielkość tego parametru silnie zależy od zastosowanych metod i warunków technologicznych. Autorzy pracy [54] pokazali, że w zależności od temperatury spiekanej przyjętej w cytowanej pracy w zakresie temperatury $T=(1050-1100)^\circ\text{C}$, parametr γ zmienia się od $\gamma=1,93$ do $\gamma=1,45$. Za zaobserwowane rozmycie przejścia fazowego może być odpowiedzialnych wiele czynników, od lokalnych niejednorodności składu (co sugerowali Izupow i Smoleński [38, 60-61]) do ogromnej roli defektów i związanych z nimi przypadkowo rozłożonych pól elektrostatycznych i naprężeń mechanicznych (Glinchuk i współautorzy [62-63]). Rozkład pól elektrostatycznych i naprężeń mechanicznych jest z kolei silnie skorelowany z rozmiarami ziaren zmieniającymi się w zależności od temperatury spiekania. Zmiany w rozmiarach ziaren naruszają bowiem ten rozkład i wpływają na wartość współczynnika rozmycia. Ponadto zależności prezentowane na rysunku 17 wskazują na istnienie silnej dyspersji przenikalności dielektrycznej. Wraz ze wzrostem częstotliwości maksimum przenikalności elektrycznej obniża się jednocześnie przesuwając się w kierunku wyższych wartości temperatury. Jest to cecha typowa dla ferroelektrycznych relaksorów. W tego typu materiałach stopień dyspersji maksimum

przenikalności dielektrycznej $\Delta\varepsilon_{\max}$ jest określany jako różnica pomiędzy ε_{\max} zmierzona w częstotliwości pola pomiarowego równej $f=1\text{kHz}$ i $f=1\text{MHz}$. Podobnie określa się stopień dyspersji temperatury ΔT_m ($\Delta T_m = T_{m1\text{MHz}} - T_{m1\text{kHz}}$). Na podstawie demonstrowanych na rysunku 16 charakterystyk, oba zdefiniowane powyżej stopnie dyspersji dla ceramiki wykonanej metodą konwencjonalną wynoszą odpowiednio $\Delta\varepsilon_{\max}=84$ i $\Delta T_m=93\text{K}$. Wielkości te ulegają znaczącej zmianie w przypadku ceramiki wykonanej metodą zolowo - żelową i wynoszą odpowiednio $\Delta\varepsilon_{\max}=62$ i $\Delta T_m=114\text{K}$ [51].

Szczegółowym opisem zjawiska dyspersji zarówno części rzeczywistej, jak i urojonej przenikalności dielektrycznej, w szerokim zakresie temperatury od $T=(300-470)\text{K}$, zajęli się Autorzy pracy [64].



Rys.17. Zależność części a) rzeczywistej ε' i b) urojonej ε'' od częstotliwości dla różnych wartości temperatury [64].

Kształty charakterystyk $\varepsilon''(f)$ zarejestrowanych w temperaturze znacznie niższej od T_m jednoznacznie wskazywały na istnienie rozmytego maksimum [64-65]. Maksimum to jest związane z dynamiką tzw. obszarów polarnych, czyli obszarów które pojawiają się w temperaturze znacznie wyższej od T_m i są związane z chemiczną niejednorodnością, która w przypadku materiałów ceramicznych o strukturze Aurivilliusa związana jest z wystąpieniem lokalnych dystorsji struktury krystalicznej. Każdy z obszarów polarnych stanowi odosobniony twór „zanurzony” w niepolarniej matrycy. W temperaturze znacznie wyższej od T_m obszary te nie oddziałują ze sobą. Są z nimi związane dwa rodzaje fluktuacji: fluktuacja heterofazowa (czyli zanik i pojawienie się momentu dipolowego) oraz fluktuacja orientacyjna (związana z reorientacją wektora polaryzacji między krystalicznie dozwolonymi położeniami) [4]. Wraz z obniżaniem temperatury bardziej prawdopodobny staje się ten drugi rodzaj fluktuacji, a liczba obszarów polarnych wzrasta, obszary rosą i zaczynają ze sobą oddziaływać [66]. Stopniowe przesuwanie omawianego maksimum ku niższym częstotliwościom wraz z obniżaniem temperatury może być powiązane ze wspomnianym wzrostem rozmiarów i liczby obszarów polarnych oraz wzmocnieniem oddziaływań między

nimi. Z historycznego punktu widzenia pojęcie obszarów polarnych do literatury wprowadził Cross [67]. Ponieważ prosta relaksacja Debye'a nie w pełni opisywała procesy zachodzące w ferroelektrycznych relaksorach, dlatego też do opisu tych zjawisk zaproponował tzw. model superparaelektryka. Model ten powstał w oparciu o założenie istnienia analogii pomiędzy zachowaniem superparamagnetyków, a zachowaniem ferroelektrycznych relaksorów. Według Crossa coraz silniejsze oddziaływania między sąsiednimi obszarami polarnymi i wzrost ich rozmiarów prowadzą do stopniowego spowolnienia wspomnianych fluktuacji, aż do ich całkowitego zaniku. System przechodzi w tzw. stan szkła polarnego (polar glass state). W ramach tego modelu dyspersję częstotliwościową temperatury T_m opisuje się przy pomocy równania Vogela – Fulchera (3) [4, 46, 68-69].

$$f = f_0 \exp \left[\frac{-E_a}{k(T_m - T_f)} \right] \quad (3)$$

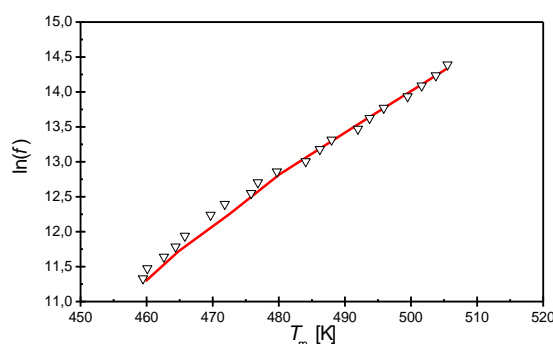
gdzie:

E_a - energia aktywacji związana z mechanizmem reorientacji momentów dipolowych,

T_f - temperatura zamrażania fluktuacji polaryzacji,

f_0 - czynnik przedeksponencjalny.

Przykładowa zależność $\ln(f)$ uzyskana dla ceramiki BBN wykonanej metodą reakcji syntezy w fazie stałej została przedstawiona na rysunku 18 [62]. Dane eksperymentalne przedstawione w postaci punktów zostały dopasowane powyższą zależnością Vogela – Fulchera (3). Linia ciągła widoczna na rysunku jest linią dopasowania. Na podstawie dokonanej aproksymacji określono wartości energii aktywacji E_a związanej z mechanizmem reorientacji momentów dipolowych [68-69], temperatury zamrażania T_f oraz czynnik f_0 - dane zebrano w tabeli 2. Dodatkowo w tabeli znajdują się wartości poszczególnych parametrów zaczerpnięte z prac innych autorów.



Rys.18. Zależność temperatury maksymalnej T_m od logarytmu częstotliwości $\ln(f)$. Linią ciągłą oznaczone jest dopasowanie, natomiast trójkąty oznaczają dane uzyskane na podstawie eksperymentu [62].

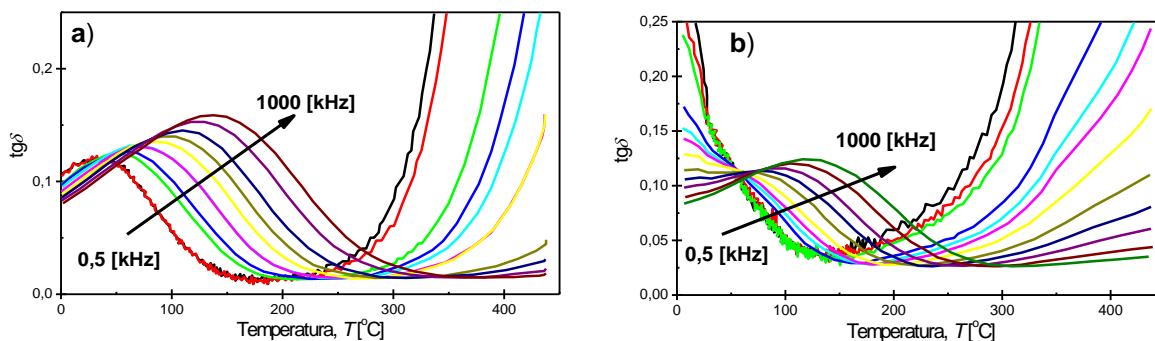
Tab.2. Parametry dopasowania wyznaczone przy pomocy równania Vogela - Fulchera.

	$f_0 (\cdot 10^{12} [\text{Hz}])$	$T_{VF} [\text{K}]$	$E_a [\text{eV}]$
wg [62]	1,1	286	0,29
wg [9]	10	98	0,63
wg [70]	32	114	0,41

Dane prezentowane w Tabeli 2 różnią się znacząco [9, 62, 70]. Na fakt ten zwrócił uwagę Shvartsman [64] i wytłumaczył go różnicami w procedurze dopasowywania oraz różnicami w poszczególnych próbkach, nie sprecyzował jednak na czym te różnice miały polegać. Badania przeprowadzone przez Autorów pracy [45] wskazały, że różnice w wartościach dyskutowanych parametrów są związane ze strukturą ziarnową ceramiki oraz zawartością poszczególnych pierwiastków wywołaną zmianą warunków technologicznych. Zmiana temperatury finalnego spiekania z $T=1050^{\circ}\text{C}$ do $T=1110^{\circ}\text{C}$ spowodowała zmianę wartości temperatury zamrażania z $T_f=176\text{K}$ na $T_f=88\text{K}$ oraz ponad dwukrotny wzrost energii aktywacji. Równie spektakularne zmiany w wartościach energii aktywacji i temperatury zamrażania powoduje wydłużenie czasu finalnego spiekania [45]. Zmiany warunków spiekania, generując różnice w rozmiarach ziaren i zawartości jonów poszczególnych pierwiastków w strukturze krystalicznej, wpływają pośrednio na strukturę i dynamikę regionów polarnych [4, 62].

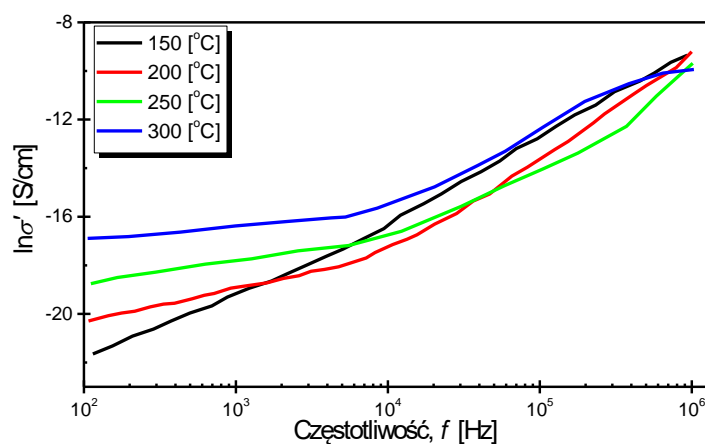
Kolejnym wnioskiem nasuwającym się w czasie analizy danych zawartych na rysunku 18 i w tabeli 2 jest znaczna różnica pomiędzy wartościami temperatury T_m i temperatury zamrażania T_f . Różnica ta wynosi około 240K [64], podczas gdy w klasycznym ferroelektrycznym relaksorze, jakim jest związek PMN, wynosi ona zaledwie 80K [71]. Autorzy pracy [64] skorelowali ten fakt z silnym przesunięciem temperatury T_m ku wyższym wartościom wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego.

Odmienność zastosowanych metod i warunków technologicznych generuje również różnice w kształcie temperaturowych zależności tangensa kąta strat $\text{tg}\delta$ (rys.19). Analizując prezentowane charakterystyki zaobserwować można znaczne różnice w wartościach. W zakresie temperatury zbliżonej do temperatury pokojowej tangens kąta strat dielektrycznych dla ceramiki uzyskanej przy zastosowaniu metody zolowo - żelowej jest prawie dwukrotnie wyższy niż dla ceramiki uzyskanej metodą konwencjonalną, co nie jest cechą pożądaną z punktu widzenia potencjalnych możliwości aplikacyjnych. Sytuacja zmienia się na korzyść próbek zolowo - żelowych w wyższych temperaturach [51].



Rys.19. Krzywe zależności tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ od temperatury T dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ zsyntezowanej: a) metodą reakcji syntezy w fazie stałej i b) metodą żolowo - żelową [51].

Badania nad ceramiką niobianu bizmutu (III) baru są w głównej mierze ukierunkowane na zrozumienie mechanizmów rządzących właściwościami typowymi dla ferroelektrycznych relaksorów, jednak można również znaleźć w literaturze przedmiotu doniesienia dotyczące analizy wyników pomiarów zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego zarówno w funkcji temperatury, jak i częstotliwości. Autorzy pracy [72] przeprowadzili badania częstotliwościowej zależności przewodnictwa zmiennoprądowego obejmujące zakres temperatury od temperatury pokojowej do $T=300^\circ\text{C}$. Rysunek 20 prezentuje przykładową zależność $\ln\sigma(f)$ zaczerpniętą z omawianej pracy. W zakresie niskich częstotliwości przewodność jest prawie niezależna od częstotliwości, co wskazuje na wkład stałoprądowy. W zakresie wysokich częstotliwości do głosu dochodzi zależny od częstotliwości wkład zmiennoprądowy, przy czym należy podkreślić, że początek zależności dyspersyjnej przesuwają się ku wyższym częstotliwościom wraz ze wzrostem temperatury.



Rys.20. Zależność $\ln\sigma'$ od częstotliwości dla różnych wartości temperatury T [72].

Ten typ zależności bardzo dobrze opisuje prawo Jonschera (4) (rys.21) [72].

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad 0 < n < 1 \quad (4)$$

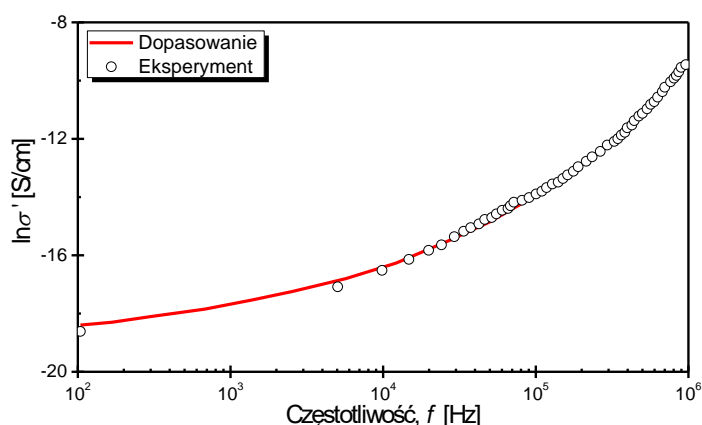
gdzie:

σ_{AC} - przewodność całkowita,

σ_0 - stała częstotliwościowa,

A - współczynnik zależny od polaryzacji i od temperatury,

n - współczynnik opisujący stopień interakcji pomiędzy nośnikami ładunku, a siecią krystaliczną.



Rys.21. Wykres przewodnictwa zmiennoprądowego uzyskanego z eksperymentu i dopasowanego w funkcji częstotliwości w temperaturze $T=250^{\circ}C$ [72].

Dopasowanie prawa Jonschera do zależności $\sigma(\omega)$ uzyskanych w temperaturze z zakresu $T=(30-250)^{\circ}C$ pokazało (tab.3), że wykładnik n maleje nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury, ujawniając przy tym minimum wokół anomalii dielektrycznej, po czym wzrasta z dalszym wzrostem temperatury. Czynniki A zależny od polaryzowalności wskazuje na pewne maksimum w pobliżu anomalii dielektrycznej, co może być implikowane przez wysoką amplitudę polaryzacji [72]. Autorzy cytowanej publikacji nie podali wartości przewodnictwa stałoprądowego. Wartość tego czynnika została podana przez autorów pracy [73] i zamieszczona w tabeli 4, jednak rozpatrywany zakres temperatury nie pokrywa się z zakresem temperatury omawianym w pracy [72], trudno jest więc porównać otrzymane wyniki. Analiza zmian wielkości przewodnictwa stałoprądowego, uzyskana w wyniku dopasowania prawa Jonschera do zależności $\sigma(\omega f)$, pokazuje, że wraz ze wzrostem temperatury przyczynek stałoprądowy rośnie [73], co może sugerować aktywacyjny charakter przewodnictwa. Taki charakter potwierdzają wyniki temperaturowych zmian przewodnictwa

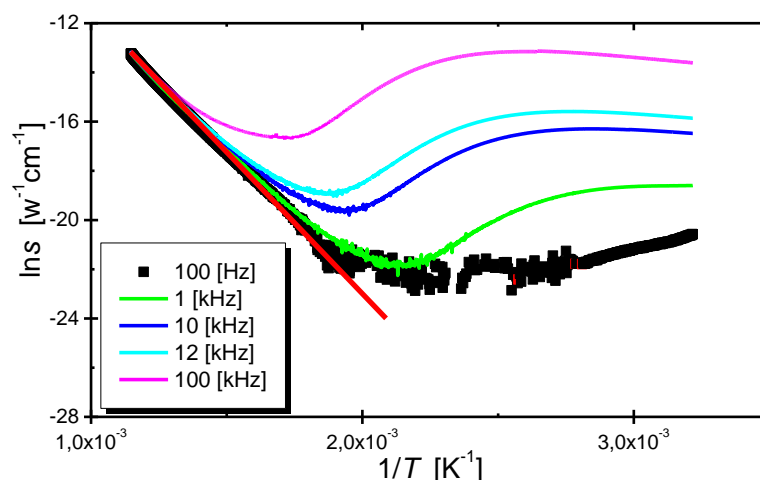
zmiennoprądowego zmierzonych w kilku wybranych częstotliwościach pola pomiarowego (rys.22) przez autorów pracy [74].

Tab.3. Zestawienie wykładnika n w funkcji temperatury i współczynnika A w funkcji temperatury dla różnych temperatur [72].

Temperatura T [°C]	n	A
30	0,076	5,000
70	0,067	8,000
90	0,062	9,000
200	0,134	2,638
250	0,275	0,213

Tab.4. Zestawienie przewodnictwa stałoprądowego σ_{dc} dla poszczególnych temperatur uzyskanych w wyniku dopasowania [73].

Temperatura T [°C]	σ_{dc} [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]
400	0,00002
425	0,00003
450	0,00005
475	0,00007
500	0,00012

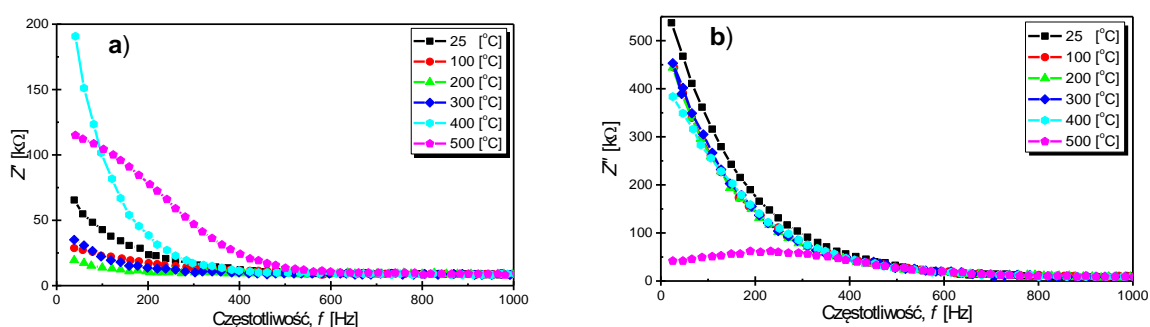


Rys.22. Zależność logarytmu naturalnego przewodnictwa elektrycznego $\ln \sigma$ od odwrotności temperatury $1/T$ w skali bezwzględnej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ uzyskana w procesie chłodzenia [74].

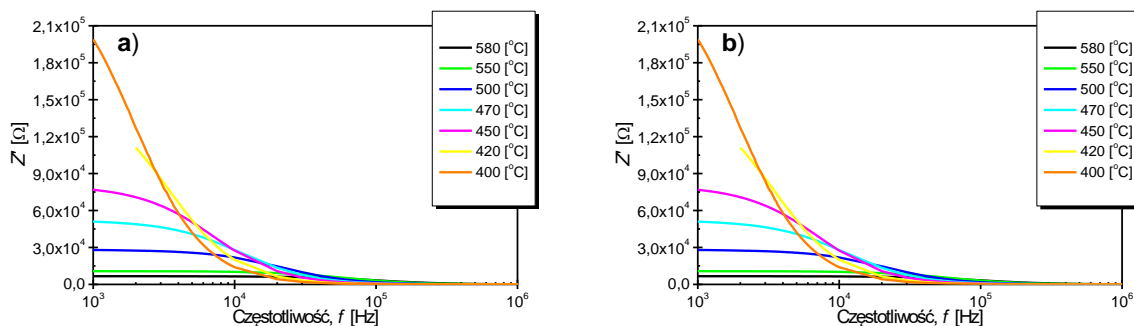
W zakresie wysokiej temperatury, prezentowane na rysunku krzywe przechodzą stopniowo w zależności liniowe, o kącie nachylenia niezależnym od częstotliwości pola pomiarowego. Ponadto różnice wartości przewodnictwa elektrycznego zmierzonego dla poszczególnych częstotliwości stają się coraz mniejsze. Fakty te związane są z dużym wkładem stałoprądowym zarówno w zakresie niskich jak i wysokich częstotliwości. Liniowy charakter

wysokotemperaturowej części zależności $\ln\sigma(1/T)$ świadczy o tym, że w omawianym zakresie temperatur przewodnictwo ma charakter aktywacyjny. Energia aktywacji tego procesu wynosi $E_a=0,95\text{eV}$ [74].

Ponadto w omawianych publikacjach prezentowane są wyniki badań impedancyjnych. Widma uzyskane przez autorów [73-74] przedstawiają rysunki 23 i 24. Należy nadmienić, że zakres temperaturowy pomiarów przedstawiony na obu rysunkach nie jest jednakowy. Różnice są widoczne również w kształcie charakterystyk i wartościach części rzeczywistej i urojonej impedancji. Są one najprawdopodobniej konsekwencją odmiennych warunków technologicznych zastosowanych podczas otrzymywania ceramiki. Dodatkowym czynnikiem różnicującym jest obecność [73] lub brak [4] nadmiarowej ilości Bi_2O_3 (2% wag.).



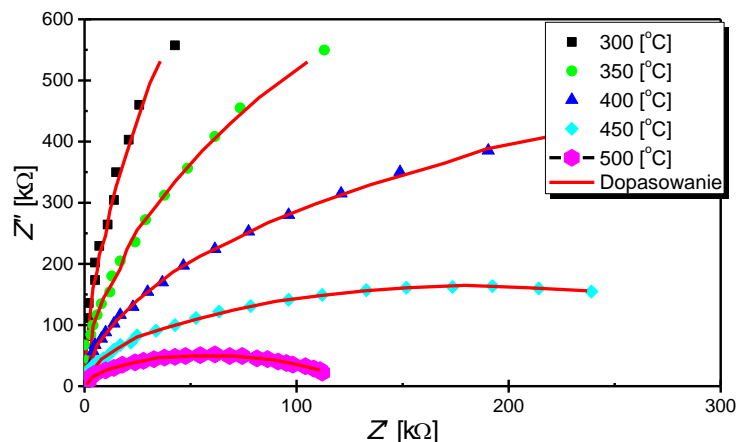
Rys.23. Zależność częstotliwości a) części rzeczywistej Z' i b) części urojonej impedancji Z'' dla różnych wartości temperatury [73].



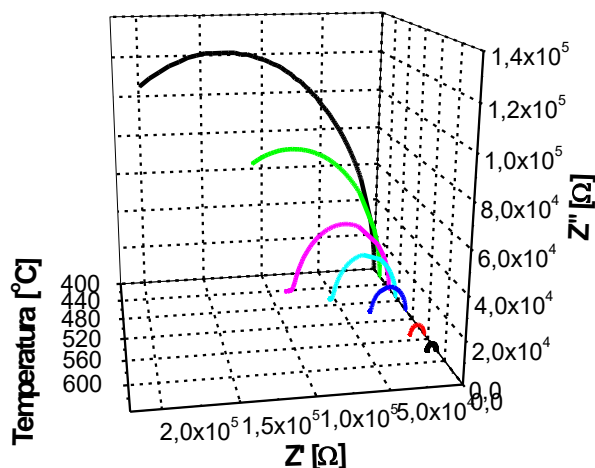
Rys.24. Zależność częstotliwościowa części: a) rzeczywistej Z' i b) urojonej składowej impedancji Z'' ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ zmierzona dla wybranych wartości temperatury uzyskana w procesie chłodzenia [74].

Kolejny etap analizy otrzymanych widm impedancyjnych realizowany przez autorów obu omawianych prac [73, 74] polegał na wykreśleniu zależności Nyquista, czyli części urojonej impedancji w funkcji jej części rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury (rys.25-26). W obu przypadkach otrzymane charakterystyki mają kształt zdeformowanych, jednak

symetrycznych półokręgów, których środek znajduje się poniżej osi reprezentującej część rzeczywistą impedancji [4, 73].

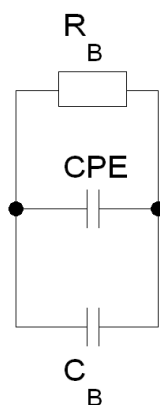


Rys.25. Zależność Nyquista wraz z dopasowaniem dla ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ [73].



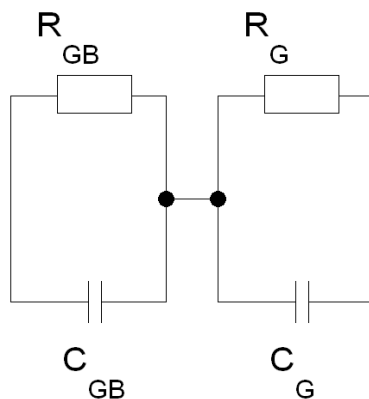
Rys.26. Wykres zależności urojonej części impedancji (Z'') od jej części rzeczywistej (Z') dla ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ wykonany dla kilku wartości temperatury [4].

Przedstawione powyżej różnice w wynikach spektroskopii impedancyjnej, prezentowane przez dwie grupy naukowców, przełożyły się na odmiennosc zastosowanego układu zastępczego. Autorzy pracy [73] zastosowali układ składający się z pojedynczego elementu Voigta, zmodyfikowanego poprzez dołożenie stałofazowych elementów CPE (rys.27), który reprezentuje nie Debye'owski typ odpowiedzi.



Rys.27. Pojedynczy element Voigta [73].

Obniżenie środka półkola opisującego zależność $Z''(Z')$ autorzy interpretują odstępstwem od Debye'owskiego typu zachowań. Autorzy dowodzą, że tego typu kształt charakterystyk $Z''(Z')$ informuje o braku w próbce wyróżnionych obszarów przyelektrodowych i potwierdza odpowiedź elektryczną wnętrza jako całości. Zupełnie odmienne podejście do analizy otrzymanych zależności Nyquista prezentują autorzy pracy [4], którzy do opisu użyli elektrycznego układu zastępczego składającego się z dwóch klasycznych elementów Voigta (rys.28). Swoją decyzję tłumaczyli istnieniem temperaturowej zależności kąta między styczną do krzywej $Z''(Z')$ w zakresie niskich częstotliwości, co sugeruje, że obserwowane zależności są wynikiem nałożenia się dwóch półokręgów, związanych z dwoma odmiennymi komponentami mikrostruktury - ziarnami i granicami ziaren [4, 73].

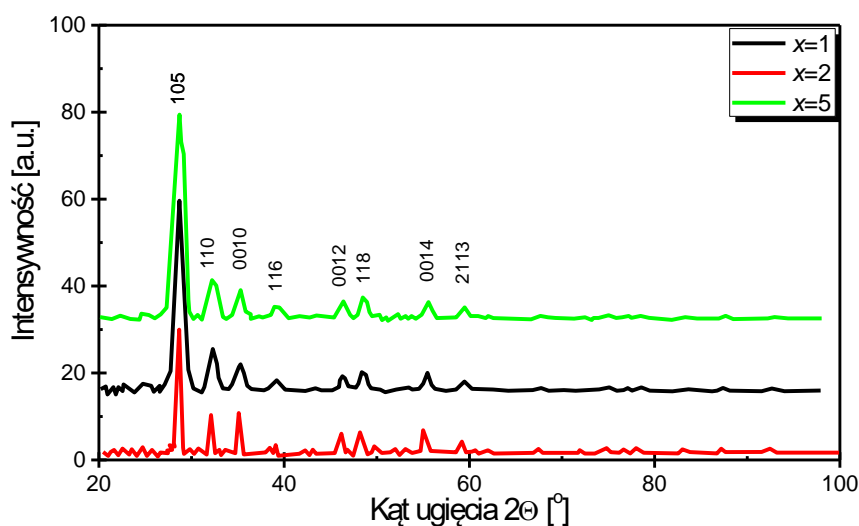


Rys.28. Układ składający się z dwóch elementów Voigta [4].

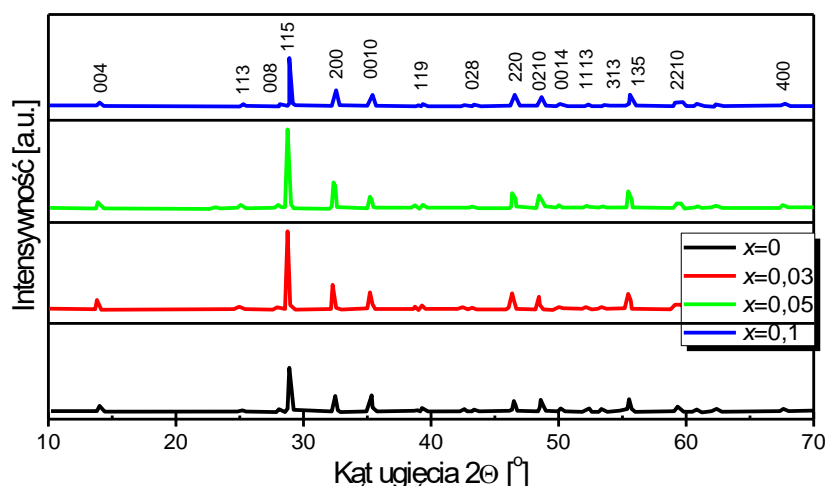
2.3. Wpływ jonów samaru i prazeodymu na właściwości ceramiki BaBi₂Nb₂O₉.

Związki o strukturze Aurivilliusa cechuje duża różnorodność podstawień, o czym świadczy zaprezentowana w rozdziale pierwszym ogólna formuła (1). Z tego względu możliwe jest modyfikowanie w szerokim zakresie właściwości fizycznych, poprzez wprowadzanie obcych jonów w strukturę materiału. W literaturze istnieje spora liczba doniesień dotyczących ceramiki BBN, będącej przedmiotem niniejszej dysertacji, domieszkowanej jonami różnych pierwiastków, które nie tylko wpływają na zmianę jej ogólnych parametrów, ale także indukują zupełnie odmienne właściwości.

Istnieją dwa zasadnicze typy domieszkowania ceramiki BaBi₂Nb₂O₉. Pierwszą możliwością jest wprowadzenie obcych jonów w podsieć A struktury ceramiki BBN, gdzie $A = \text{Ba}^{2+}, \text{Sm}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$, oraz w warstwy bizmutowo tlenowe $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, gdzie domieszką mogą być następujące pierwiastki: $\text{Sm}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$. Ze względu na dużą różnorodność podstawiania jonów domieszki, wnioskować można, że istnieje szeroki zakres niezbadanych możliwości modyfikacji omawianego materiału. Przykładem może być chociażby domieszkowanie jonami wapnia omówione przez autorów pracy [46]. Zmianę właściwości strukturalnych obrazuje rysunek 29. Rysunek 30 przedstawia natomiast dyfraktogram rentgenowski ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ domieszkowanej Sm³⁺ [72].



Rys.29. Dyfraktogram rentgenowski ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ domieszkowanej jonami Ca²⁺ [46].



Rys.30. Dyfraktogram rentgenowski ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} [72].

Autorzy obu wymienionych publikacji [46, 72] uzyskali wysoką zgodność dopasowania widma eksperymentalnego ze wzorcem. Na podstawie przeprowadzonego dopasowania zostały wyznaczone parametry komórki elementarnej (tab.5-6). Wraz ze wzrostem stężenia obu domieszek objętość komórki maleje, a sama komórka ulega nieznacznemu skurczeniu.

Tab.5. Parametry komórki elementarnej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami wapnia [46].

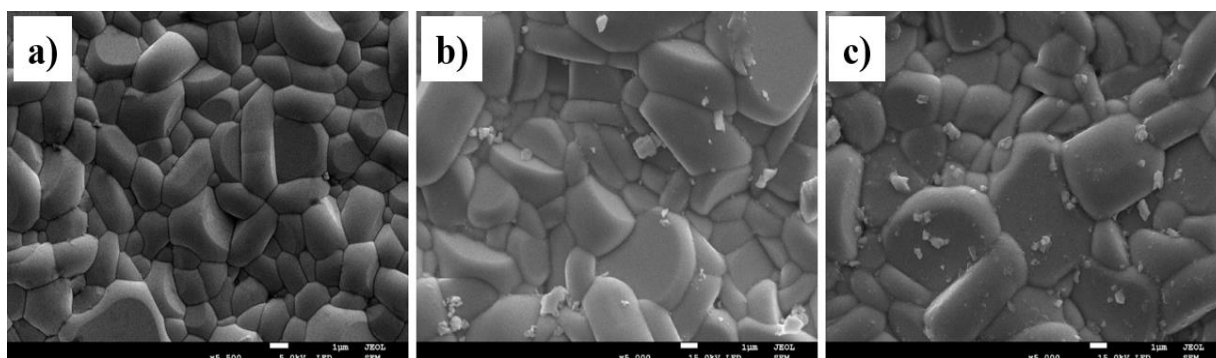
Parametry komórki elementarnej [Å]	Zawartość Ca [%at]		
	1	2	5
<i>a</i>	3,941(3)	3,938(5)	3,936(6)
<i>c</i>	25,641(21)	25,622(71)	25,611(51)

Tab.6. Parametry komórki elementarnej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami samaru [72].

Parametry komórki elementarnej [Å]	Zawartość Sm [%]			
	0,00	0,03	0,05	0,01
<i>a</i>	5,5677	5,5471	5,5355	5,5587
<i>c</i>	25,6404	25,5488	25,5356	25,5828

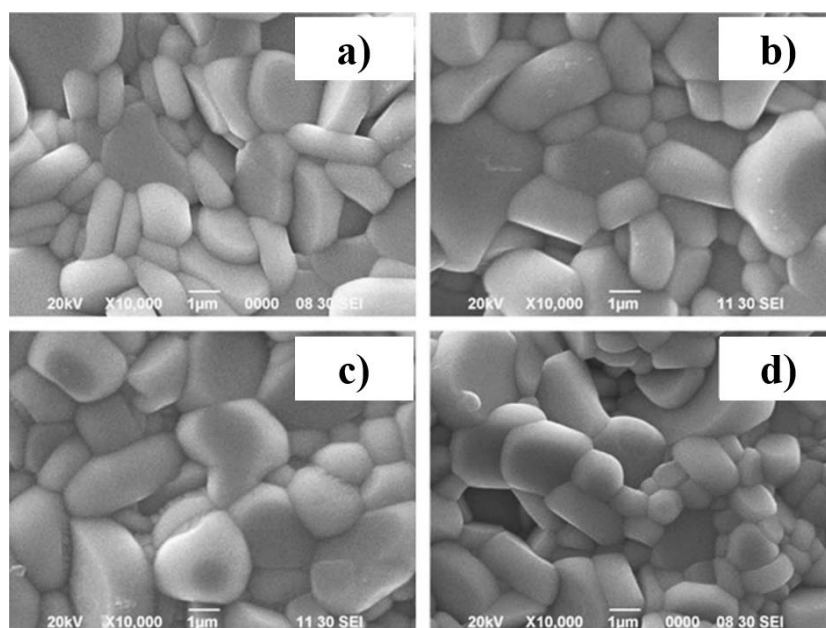
Oba omawiane modyfikatory wywierają znaczny wpływ na mikrostrukturę materiału (rys.31-32). Zauważyć można, że skład referencyjny ma drobnoziarnistą strukturę. Wprowadzenie jonów wapnia powoduje zwiększenie rozmiarów ziaren, nie zmieniając przy tym ich kształtu. Można się zastanawiać, na ile za prezentowane różnice odpowiada sam modyfikator, a na ile nieznaczne zwiększenie temperatury finalnego spiekania (od $T=1100^\circ\text{C}$ dla ceramiki niezawierającej domieszki do $T=1150^\circ\text{C}$ - dla materiału zawierającego jony

wapnia) podyktowane koniecznością poprawy jakości otrzymywanych materiałów [46]. Rozwiązanie tego problemu nasuwa się po wnikliwej analizie wpływu jonów samaru na właściwości ceramiki BBN. Wprowadzenie jonów samaru, które nastąpiło bez zmiany warunków technologicznych, również prowadzi do rozrostu ziaren. Co więcej, mikrostruktura staje się bardziej porowata, a ziarna przyjmują bardziej kanciaste kształty [46, 75].



Rys.31. Obraz SEM ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami wapnia dla stężeń:

a) 0%, b) 1% i c) 5% [45].

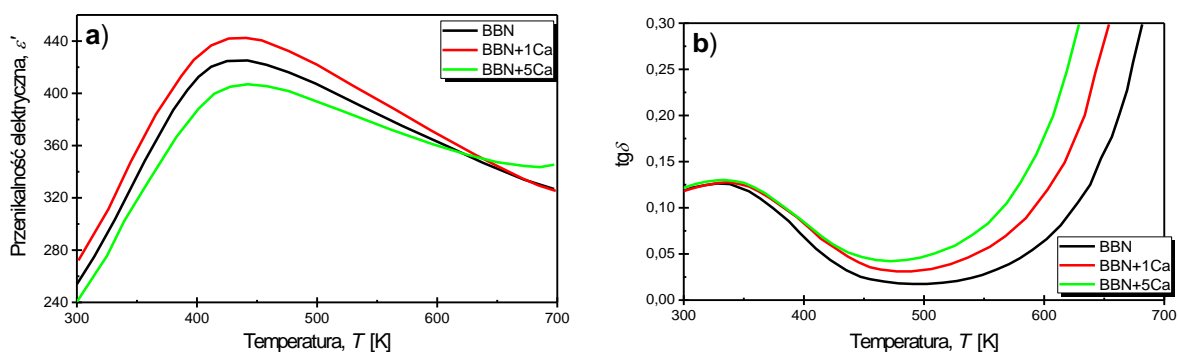


Rys.32. Obraz SEM ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami samaru dla stężeń:

a) $x=0,00$, b) $x=0,03$, c) $x=0,05$ i d) $x=0,10$ [75].

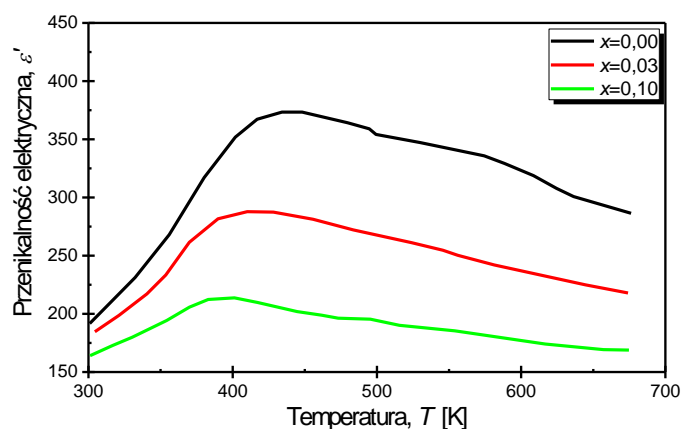
Modyfikacja materiału $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ jonami wapnia i samaru wpłynęła również na jego właściwości dielektryczne. Na rysunku 33 przedstawiono temperaturową zależność części rzeczywistej przenikalności elektrycznej dla ceramiki BBN domieszkowanej jonami wapnia w ilości odpowiednio 1% i 5% at. Wzrost zawartości domieszki od 0 do 1% at. spowodował nieznaczny wzrost przenikalności elektrycznej zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze T_m . Takie zachowanie jest najprawdopodobniej związane z różnicą

w rozmiarach promieni jonowych Ca^{2+} i Ba^{2+} . W przypadku materiałów o klasycznej strukturze perowskitu tego typu modyfikacja powoduje znaczny skurcz komórki elementarnej. W przypadku struktury typu Aurivilliusa, warstwy bizmutowo - tlenowe $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ pełnią rolę swoistego bufora znacznie ograniczającego proces kurczenia się. Fakt ten powoduje powiększenie przestrzeni dostępnej dla kationów w oktaedrach [16, 17], co prowadzi z kolei do zwiększenia zdolności do polaryzacji i wpływa na wzrost wartości przenikalności elektrycznej [19, 20]. Jednak po przekroczeniu pewnej wartości naprężeń struktury, proces kurczenia zostaje aktywowany [76] - fakt ten jest najprawdopodobniej odpowiedzialny za spadek wartości przenikalności elektrycznej w ceramice BBN domieszkowanej 5% at. Ca.



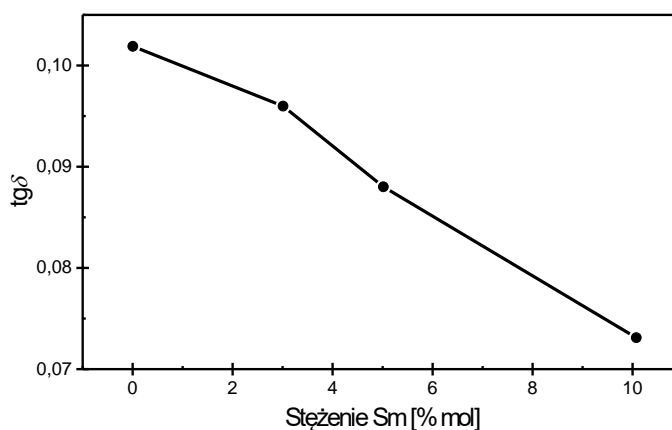
Rys.33. Zależność: a) części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ϵ' i b) $\text{tg}\delta$ od temperatury T ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej Ca^{2+} [46].

Ponadto domieszka wapnia powoduje przesunięcie maksimum przenikalności elektrycznej w kierunku wyższych wartości temperatury (rys.33a). Temperaturowe charakterystyki tangensa kąta strat dielektrycznych wskazują na zwiększenie jego wartości w całym badanym zakresie temperatury. Począwszy od temperatury pokojowej do temperatury około $T=400\text{K}$ wzrost ten jest niewielki. Różnice w wartościach $\text{tg}\delta$ (rys.33b) poszczególnych próbek stają się znaczniejsze w zakresie wysokich wartości temperatury, gdzie do głosu dochodzi aktywowane termicznie przewodnictwo elektryczne, za które w dużej mierze mogą być odpowiedzialne wakansy tlenowe, charakterystyczne dla struktur z warstwami bizmutowymi. Przy niskich częstotliwościach, pod wpływem przyłożonego pola, nośniki ładunków mogą migrować wewnątrz materiału wpływając na jego polaryzację. Natomiast odwrotna zależność funkcjonuje w przypadku wyższych częstotliwości [75]. Diametralnie odmienne zachowanie przenikalności elektrycznej prezentują próbki domieszkowane samarem (rys.34).

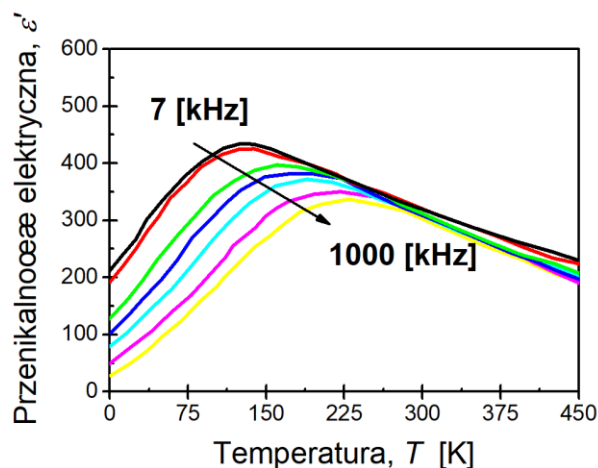


Rys.34. Zależność przenikalności elektrycznej ϵ' od temperatury T dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} [75].

Już niewielka zawartość domieszki, w ilości 0,03 ułamka molowego, powoduje znaczące zmniejszenie wartości części rzeczywistej przenikalności elektrycznej. Dalszy wzrost modyfikatora skutkuje jeszcze znacznie większym zmniejszeniem jej wartości w całym badanym zakresie temperatury. Rozmycie maksimum przenikalności elektrycznej obserwowane dla próbek niemodyfikowanych pogłębia się, a temperatura T_m przesuwa się w kierunku niższych wartości. Domieszka samaru powoduje również znaczne obniżenie wartości tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ (rys.35) [75]. Podobna zależność została uzyskana poprzez wprowadzenie do ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ jonów wanadu w warstwy bizmutowo tlenowe [77]. Część rzeczywista przenikalności elektrycznej wzrosła nieznacznie przesuując przy tym jej maksima w kierunku niższych wartości temperatury (rys.36).

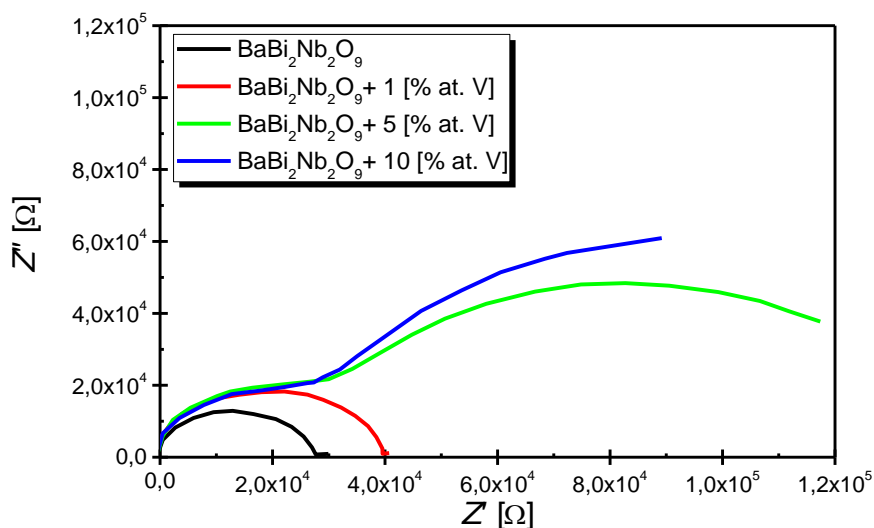


Rys.35. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ od temperatury T dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} [75].

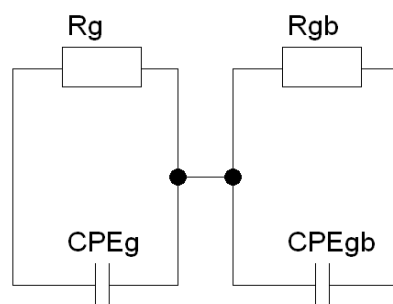


Rys.36. Zależność części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ϵ' od temperatury T ceramiki BBN domieszkowanej jonami wanadu [77].

Autorzy [77] określili również wpływ domieszkowania jonami wanadu na elementy struktury takie jak: ziarna, granice ziaren i warstwy przyelektrodowe ceramiki BBN [77]. Określenie takich wielkości możliwe jest poprzez wykreślenie odpowiedniej zależności Nyquista (rys.37), która w tym przypadku przyjęła kształt półkola dla 1% at. domieszki V. Natomiast w pozostałych przypadkach zależność ta przyjmuje kształt spłaszczonego półkola. Do rozpatrzenia tej zależności nie wystarczył już klasyczny układ Voigta wykorzystany w pracy [4]. Z tego powodu w celu uzyskania najlepszego dopasowania [77] elementy pojemnościowe zostały zamienione na elementy stałofazowe (rys.38).



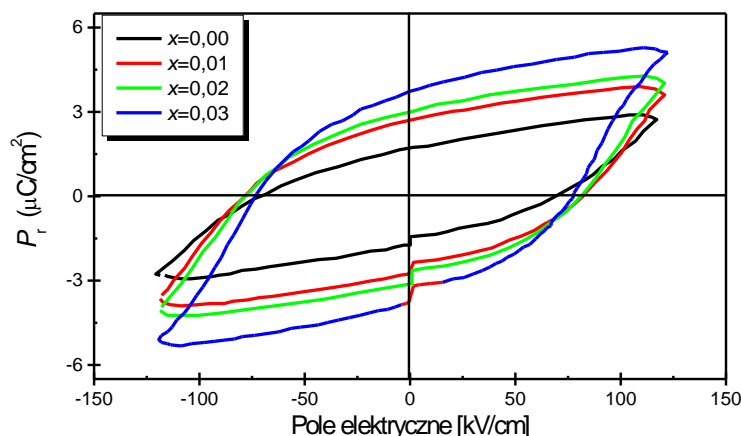
Rys.37. Zależność Nyquista ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami wanadu [77].



Rys.38. Układ zastępczy składający się z dwóch elementów Voigta [77].

Ze względu na fakt, iż ceramika niobianu bizmutu (III) baru jest materiałem podlegającym nadal intensywnym badaniom, różne grupy badawcze wciąż poszukują optymalnej technologii, a także i modyfikatorów, które są w stanie znacząco poprawić uzyskane już parametry, a co więcej wygenerować w materiale nowe zupełnie odmienne właściwości. Jedną z takich obiecujących domieszek jest prazeodym. Pomysł domieszkowania ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ został zainspirowany pracą – „*Photoluminescence, enhanced ferroelectric, and dielectric properties of Pr^{3+} - doped $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ multifunctional ceramics*” autorstwa Hua Zou, Yao Yu, Jun Li, Qiufeng Cao, Xusheng Wang i Junwei Hou [39], w której zbadano wpływ jonów Pr^{3+} na właściwości ceramiki $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Wspomniana powyżej grupa badawcza stwierdziła bowiem, że dodanie wspomnianego modyfikatora do badanego materiału wpływa silnie na jego właściwości ferroelektryczne, a co więcej, indukuje w nim również właściwości fotoluminescencyjne [39].

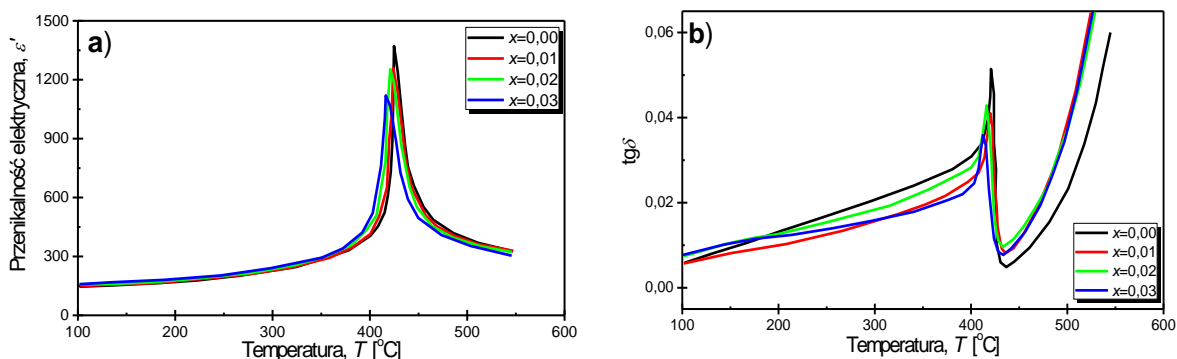
Domieszka prazeodymu powoduje wzrost wartości polaryzacji pozostałej oraz polaryzacji maksymalnej ceramiki $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (rys.39) [39].



Rys.39. Pętla histerezy dla ceramiki $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+} dla różnych jego stężeń [39].

Taką tendencję zaobserwowano dla wszystkich wartości podstawień, jednak wyraźnie zauważalną różnicę zaobserwowano dla stężenia $x=0,03$. Pole koercji badanego materiału nie

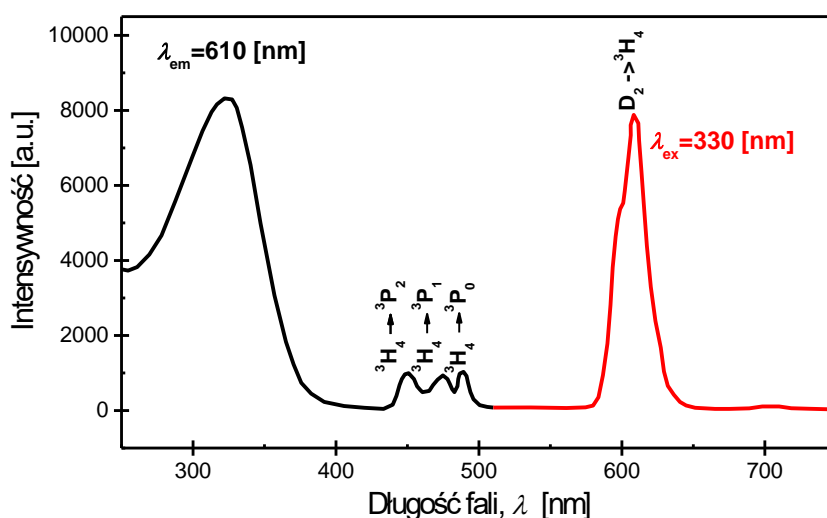
zmienia się znacząco. Na rysunku 40 przedstawiono wpływ domieszkowania jonami Pr^{3+} na przenikalność elektryczną i tangensa kąta strat dielektrycznych [39].



Rys.40. Temperaturowa zależność a) przenikalności elektrycznej ϵ' i b) tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ ceramiki $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+} dla jego różnych stężeń [39].

Przenikalność elektryczna ceramiki $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+} maleje wraz ze wzrostem stężenia domieszki (rys.40a) Dla składu referencyjnego najwyższa zarejestrowana wartość przenikalności elektrycznej osiąga $\epsilon_{\text{max}}=1400$. Natomiast spada ona do wartości 1100, dla ułamka molowego $x=0,03$. Nie stwierdzono jednak, aby tangens kąta strat dielektrycznych zmienił się w sposób znaczący (rys.40b) [39].

Wspomniana grupa badawcza [39] wykazała ponadto, że dodatek prazeodymu do ceramiki $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ dodatkowo indukuje w niej właściwości fotoluminescencyjne. Widmo fotoemisji ceramiki $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+} przedstawia rysunek 41 [39].



Rys.41. Widmo fotoemisji ceramiki $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+} [39].

Zależność długości fali od intensywności fotoemisji (rys.41.) przedstawia silne i szerokie pasmo wzbudzenia przy długości fali znajdującej się w przedziale $\lambda=(260-380)\text{nm}$ z maksimum przy wartości $\lambda=330\text{nm}$. Pasma to zawiera się w zakresie promieniowania ultrafioletowego. Wykres fotoemisji zawiera również jeszcze jedno słabsze pasmo wzbudzenia przy długości fali z przedziału $\lambda=(430-500)\text{nm}$, które mieści się w zakresie promieniowania światła niebieskiego [39].

3. TEZA I CEL PRACY

Na podstawie studiów literaturowych, jak również bazując na doświadczeniach własnych w zakresie technologii materiałów ceramicznych oraz wynikach badań wstępnych Autor niniejszej dysertacji postawił następującą tezę:

Modyfikacja ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$ jonami Sm^{3+} oraz Pr^{3+} pozwala na uzyskanie jednofazowego materiału, jednocześnie wpływając na jego właściwości strukturalne, mikrostrukturalne, mechaniczne i elektryczne.

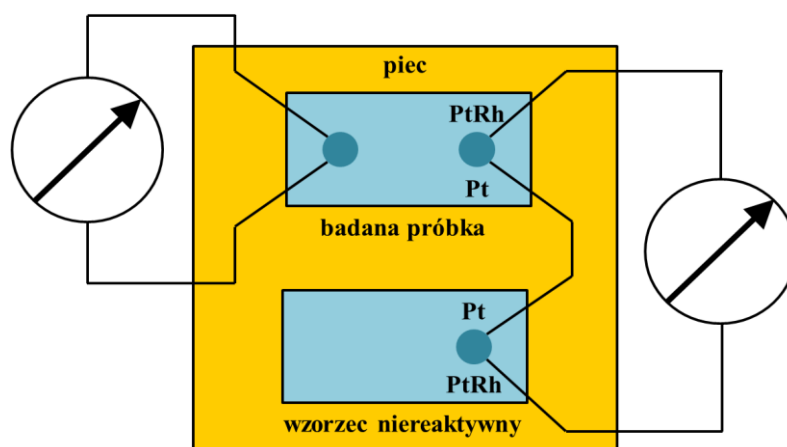
Potwierdzenie słuszności postawionej tezy wymagało zarysowania następujących celów pracy w zakresie technologii, jak również badań materiałowych:

- 1) Opracowanie technologii metodą reakcji syntezy w fazie stałej ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$ modyfikowanej dla stężeń z zakres $x=0,01 - 0,10$:
 - 1.1) tlenkiem samaru (III) (Sm_2O_3) w podsięć A ($Ba_{1-x}Sm_xBi_2Nb_2O_{(9+x/2)}$) jak i w warstwy bizmutowo tlenowe ($BaSm_xBi_{2-x}Nb_2O_9$),
 - 1.2) tlenkiem prazeodymu (III) (Pr_2O_3) w podsięć A ($Ba_{1-x}Pr_xBi_2Nb_2O_{(9+x/2)}$).
- 2) Zbadanie właściwości fizykochemicznych wytworzonych materiałów poprzez:
 - 2.1) przeprowadzenie analizy efektów termicznych zachodzących w materiale przed i po syntezie,
 - 2.2) wykonanie rentgenowskiej analizy fazowej i strukturalnej badanych materiałów ceramicznych.
 - 2.3) analizę mikrostruktury przełomu wytworzonej ceramiki za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego,
 - 2.4) analizę składu chemicznego metodą EDS,
- 3) Wykonanie badań mechanicznych przy użyciu metody pomiaru rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w badanym materiale.
- 4) Zbadanie wpływu modyfikacji na właściwości dielektryczne ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$ poprzez analizę zmian przenikalności elektrycznej ϵ i tangensa kąta strat dielektrycznych $tg\delta$ w funkcji temperatury i częstotliwości.
- 5) Zbadanie i analiza temperaturowych charakterystyk przewodnictwa stałego i zmiennoprądowego ceramiki bazowej, jak i modyfikowanej.
- 6) Wykonanie badań impedancyjnych i analiza otrzymanych wyników w oparciu o wybór odpowiedniego modelu zastępczego dla omawianych materiałów ceramicznych.

4. METODYKA BADAŃ

4.1. Analiza termiczna

Analiza termiczna jest zespołem metod pomiaru efektów termicznych zachodzących w próbce. Przy jej pomocy możliwe jest określenie transformacji zachodzących w materiale, które związane są ze zmianą masy, temperatury oraz entalpii rozpatrywanego układu. Współczesna aparatura pomiarowa pozwala na prowadzenie nawet kilku badań w trakcie jednego pomiaru. Urządzenie, za pomocą którego wykreśla się kilka krzywych nosi nazwę derywatografu. Aparatura ta składa się z bloku grzewczego w którym umieszcza się na termoogniwach dwa tygle (rys.42) [78]. W jednym z nich znajduje się substancja badana, natomiast w drugim wzorcowy związek, który w badanym zakresie temperaturowym charakteryzuje się stabilnością termiczną oraz słabą reaktywnością. W tym celu najczęściej stosuje się tlenek glinu (III) Al_2O_3 . Wyróżnić można trzy podstawowe metody termoanalityczne: różnicowa analiza termiczna (DTA), analiza termogravimetryczna (TG) oraz termogravimetrię różnicową (DTG) [79-83].



Rys.42. Schemat zasady pomiaru różnicowej analizy termicznej [78].

Różnicowa analiza termiczna (DTA) służy do określenia zmian energetycznych zachodzących w badanym materiale, wyznaczenia temperatury topnienia badanych związków chemicznych i określenia czystości substancji. W trakcie badania odbywa się pomiar różnicy temperatury pomiędzy próbką badaną, a materiałem wzorca w funkcji temperatury. Dane pomiarowe w postaci krzywych DTA dostarczają cenne informacje w postaci maksimów i minimów, które odpowiadają przemianom egzotermicznym i endotermicznym. Jest to metoda jakościowa, dająca jedynie wgląd w temperaturę, w której dochodzi do przemian zachodzących w próbce w trakcie ogrzewania, bądź chłodzenia. Niestety nie znajduje ona zastosowania

w określaniu bezwzględnych wartości efektów cieplnych, które towarzyszą zarejestrowanym przemianom [79-83].

Omawiana aparatura wyposażona jest również w termowagę, dzięki której możliwe jest określenie zmian masy w badanym zakresie temperatury. Technika ta nosi nazwę analizy termogravimetrycznej (TG). Termowaga rejestruje każdy ubytek masy badanej substancji w trakcie jej ogrzewania. Analiza uzyskanych informacji jest niezwykle istotna w wyznaczaniu zakresu temperatury, w którym zmiany masy związane są z wydzielaniem się substancji organicznych, wody bądź innymi reakcjami chemicznymi. Za pomocą analizy termogravimetrycznej możliwe jest określenie temperatury rozkładu różnych związków [79-83].

Krzywe termogravimetryczne przedstawia się bardzo często z krzywymi termogravimetrii różnicowej (DTG), które są pochodną funkcji TG po czasie. Przedstawiają one zmiany masy w funkcji temperatury lub czasu i są pomocne w określeniu prędkości zarejestrowanych ubytków masy. Pochodna TG (DTG) jest niezbędna dla rozróżnienia i rozdzielenia procesów odbywających się w podobnych obszarach temperaturowych i tych, które nie są zauważalne na krzywych TG [79-83].

W ramach przedstawianej pracy doktorskiej analizę termiczną wytworzonego materiału przeprowadzono z wykorzystaniem derywatografu MOM q1500D, system Paulik - Paulik – Erdey (rys.43). Wyniki pomiarów przedstawiono w rozdziale 6.1.1. i 6.2.1. części eksperymentalnej.

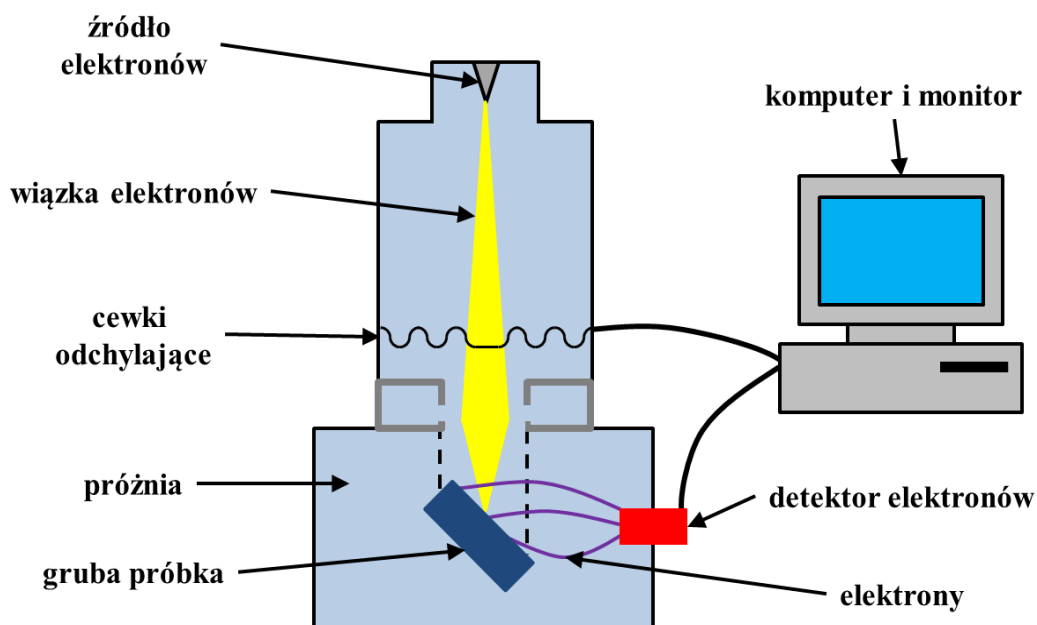


Rys.43. Derywatograf MOM q1500D.

4.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa

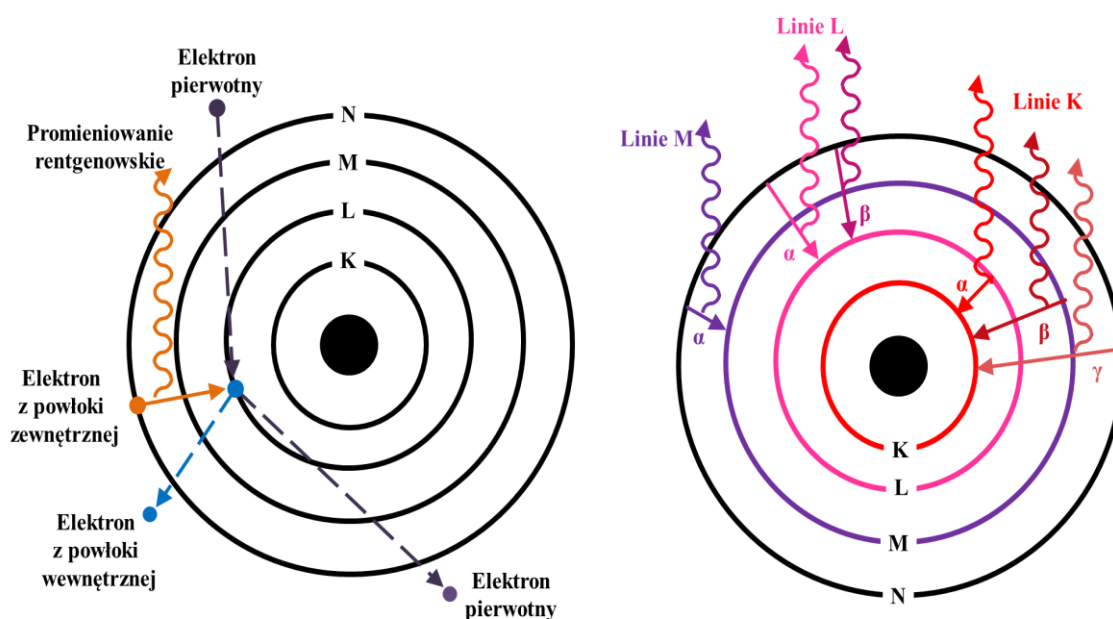
Skaningowa mikroskopia elektronowa w ciągu ostatnich dwóch dekad stała się jedną z najważniejszych i podstawowych metod badania materiałów. Współcześnie produkowane mikroskopy pozwalają na uzyskanie obrazów wysokiej jakości i o dużej głębi ostrości. Badania mikrostruktury krystalicznych ciał stałych, jakimi są materiały ceramiczne, obejmują analizę powierzchni bądź przełomów próbek. W porównaniu do konwencjonalnych mikroskopów metalograficznych, w których ograniczeniem jest długość fali świetlnej mieszcząca się w przedziale $\lambda=(350-750)\text{nm}$ i dająca maksymalne powiększenie 2000x, skaningowe mikroskopy elektronowe, korzystając z długości fali wiązki elektronów równej $\lambda=0,05\text{nm}$, pozwalają na uzyskanie bardzo dużego powiększenia - nawet do 3000000x. Obrazy w skaningowym mikroskopie elektronowym powstają w wyniku oddziaływania wysokoenergetycznej wiązki elektronów o napięciu z przedziału $U=(1-30)\text{keV}$ z daną powierzchnią w warunkach wysokiej próżni. Aby badanie metodą SEM było możliwe, konieczne jest zapewnienie przewodnictwa badanym preparatom, co w przypadku próbek nieprzewodzących wymusza napyłanie na ich powierzchnię powłok przewodzących takich jak grafit, złoto, srebro czy miedź [84-89].

Mikroskop elektronowy składa się z działła elektronowego, którego zadaniem jest wytworzenie wiązki elektronów. Wiązka ta jest ogniskowana przez zestaw soczewek magnetycznych i apertur znajdujących się w kolumnie mikroskopu. Zadaniem cewek elektromagnetycznych jest odchylenie wiązki w osi X i Y tak, by wiązka elektronów pierwotnych skanowała obszar próbki punkt po punkcie, bądź linia po linii, co dało przyczynek do nazwy urządzenia i techniki badawczej. W wyniku oddziaływania wiązki z próbką dochodzi do emisji elektronów, które są rejestrowane przez odpowiednie detektory i przetwarzane na obraz. Wytworzony obraz SEM nie jest obrazem rzeczywistym. Powstaje on w wyniku oddziaływania wiązki elektronów z powierzchnią badanego materiału [84-89]. Na rysunku 44 przedstawiono schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego [88].



Rys.44. Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego [88].

W wyniku, wspomnianego powyżej, oddziaływania wysokoenergetycznej wiązki elektronów z próbką, dochodzi do emisji ciągłego i charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Stosując odpowiedni detektor, np. spektrometr mierzący energię promieniowania rentgenowskiego (EDS), możliwe jest wykonanie analizy jakościowej i ilościowej składu chemicznego w badanym obszarze preparatu. Widmo ciągłe powstające w wyniku hamowania i rozpraszania elektronów nie wnosi wkładu do informacji o składzie chemicznym badanej substancji. Znacznie bardziej pomocne jest promieniowanie charakterystyczne, powstające w następstwie wybitcia elektronów z wewnętrznej powłoki atomu, co skutkuje powstaniem w niej luki. Luka ta następnie jest wypełniana przez elektron pochodzący z powłoki wyższej. W wyniku przejścia elektronu z wyższej powłoki do niższej dochodzi do powstania różnicy energii, która jest emitowana w postaci kwantu promieniowania charakterystycznego. Energia kwantu jest cechą charakterystyczną dla danego pierwiastka i pozwala na wykonanie analizy jakościowej składu chemicznego. Natomiast na podstawie pomiaru natężenia promieniowania można określić stężenie danego pierwiastka w preparacie [84-89]. Na rysunku 45 przedstawiono mechanizm powstawania charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego [88].



Rys.45. Zasada powstawania charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego [88].

W ramach niniejszej pracy doktorskiej obrazowanie przelomu i analizę składu chemicznego metodą EDS próbek ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ składu referencyjnego oraz domieszkowanego samarem i prazeodymem, wykonano w oparciu o skaningowy mikroskop elektronowy marki JEOL JSM-7100F TTL LV (rys.46) wyposażony w spektrometr dyspersji energii promieni RTG JEOL-EDXS o energetycznej zdolności rozdzielczej 138 eV.



Rys.46. Skaningowy mikroskop elektronowy JEOL JSM-7100F TTL LV.

4.3. Rentgenowska analiza fazowa i strukturalna

Badania strukturalne kryształów, ciał polikrystalicznych, a także cienkich warstw ceramicznych prowadzone są metodami dyfrakcyjnymi. Powierzchnia materiału może być testowana przy pomocy wiązki fotonów, elektronów bądź neutronów. W niniejszej pracy, do badania struktury krystalicznej wytworzonych materiałów ceramicznych, wykorzystano zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich [84, 90-92].

Oddziaływanie fal elektromagnetycznych z materią jest procesem bardzo złożonym i w zależności od długości fali przybiera różne formy. Fale elektromagnetyczne o długościach zawartych w widzialnym zakresie widma ($\gamma=(380-780)\text{nm}$), a więc znacznie przekraczającym stałe sieciowe struktury krystalicznej, generują sprężyste oddziaływanie promieniowania z poszczególnymi atomami materii wywołując sprężyste rozpraszanie fal. Długość fali promieniowania rentgenowskiego jest porównywalna z wartościami stałych sieciowych lub mniejsza od nich ($\lambda=(10^{-12}-10^{-8})\text{m}$). Dyfrakcja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego na sieci krystalicznej pozwala na pełną analizę struktury krystalicznej materiału. W oparciu o nią następuje identyfikacja fazy krystalicznej, wyznaczenie symetrii, grupy przestrzennej i parametrów komórki elementarnej. Najczęściej do analizy substancji krystalicznych i polikrystalicznych stosowana jest metoda proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, a najpopularniejszym dyfraktometrem jest dyfraktometr pracujący w geometrii Bragga - Brentona. W skład takiego urządzenia standardowo wchodzi lampa rentgenowska z generatorem wysokiego napięcia, goniometr, monochromator, detektor i komputer przeznaczony do rejestracji wyników [84, 90-92].

Monochromatyczna wiązka promieniowania rentgenowskiego o znanej długości fali λ pada na próbkę proszkową składającą się z ogromnej liczby kryształitów, znacznie różniących się rozmiarami (przeciętnie $(0,1-50)\mu\text{m}$), przypadkowo zorientowanych względem promieni wiązki padającej. Różny kąt padania promieni θ na płaszczyzny krystalograficzne poszczególnych kryształitów umożliwia spełnienie warunku Braggów (5) dla ich pewnej liczby. Warunek ten mówi, że wzmocnienie odbitych promieni rentgenowskich od równoległych płaszczyzn sieciowych należących do tej samej rodziny (hkl) następuje, gdy różnica dróg optycznych promieni odbitych od kolejnych płaszczyzn jest równa całkowitej wielokrotności długości fali λ [84, 90-92].

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

gdzie:

d_{hkl} - odległość między płaszczyznami,

λ - odległość fali,

θ - kąt odbłyску,

n - rząd refleksu dyfrakcyjnego.

Z powyższego równania (5) wynika ogólny warunek na długość fali promieniowania rentgenowskiego, jaki może być stosowany w badaniach dyfraktometrycznych. Ponieważ $\sin\theta$ jest zawsze ≤ 1 zaś $n \geq 1$, aby uzyskać jakiegokolwiek odbicie dyfrakcyjne od płaszczyzn sieciowych kryształu, musi być spełniony warunek $\lambda \leq 2d_{\max}$, gdzie d_{\max} oznacza największą odległość sąsiadujących ze sobą płaszczyzn. Ponadto wymiary komórki elementarnej są rzędu 1Å , a więc tego samego rzędu musi być również długość fali rentgenowskiej. W badaniach rentgenowskich szczególną uwagę zwraca się na trzy aspekty, mianowicie:

- geometryczny rozkład promieni interferencyjnych na rentgenogramach,
- poszerzenie maksimów dyfrakcyjnych,
- natężenie promieniowania interferencyjnego [84, 90-92].

Rozkład promieni interferencyjnych jest uwarunkowany rodzajem komórki elementarnej, wielkością stałych sieciowych oraz długością fali rentgenowskiej. Natomiast natężenie promieniowania interferencyjnego w sieci przestrzennej jest zależne od wielu czynników. Według kinetycznej teorii dyfrakcji promieni rentgenowskich na kryształach intensywność linii dyfrakcyjnej jest proporcjonalna do kwadratu czynnika struktury (6) [84, 90-92]:

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2. \quad (6)$$

Na wartość tego czynnika wpływa:

- atomowy czynnik rozpraszania n - tego atomu w komórce elementarnej, który jest stosunkiem natężenia promieniowania rozproszonego przez cały atom do natężenia promieniowania rozproszonego przez pojedynczy elektron,
- kąt przesunięcia fazowego.

Ponadto czynnikami wpływającymi na zmniejszenie natężenia promieniowania interferencyjnego są:

- czynnik polaryzacji Thomsona, który uwzględnia fakt, że pod działaniem fal elektromagnetycznych promieniowania rentgenowskiego pojedyncze elektrony zachowują się jak oscylatory harmoniczne. Ich drgania są źródłem promieniowania rozproszonego;
- czynnik struktury, czyli stosunek natężenia promieniowania rozproszonego przez pojedynczą komórkę sieciową do natężenia promieniowania rozproszonego w tym samym kierunku przez pojedynczy elektron;
- czynnik Lorentza określający wpływ θ , polaryzacji promieniowania rentgenowskiego na uzyskaną intensywność promieni interferencyjnych. Jego wartość zależy od wykorzystanej metody, uwzględnia brak monochromatyczności i zbieżności wiązki promieniowania rentgenowskiego;
- czynnik odwrotności płaszczyzn, czyli czynnik określający liczbę równoznacznych płaszczyzn sieciowych odbijających w identycznym kierunku promienie rentgenowskie;
- czynnik absorpcji, który uwzględnia osłabienie wiązki promieniowania rentgenowskiego wnikającego w kryształ, jak i promieniowania interferencyjnego przenikającego ku powierzchni kryształu [84, 90-92].

Na potrzeby niniejszej pracy doktorskiej analizę struktury krystalicznej oraz fazowej badanego materiału wykonano w oparciu o dyfraktometr rentgenowski *X'Pert PRO* firmy PANalytical (rys.47) [93]. Analizę dyfraktogramów rentgenowskich wytworzonych proszków ceramicznych przestawiono i omówiono w rozdziale 6.1.2. i 6.2.2. części eksperymentalnej.



Rys.47. Dyfraktometr rentgenowski *X'Pert PRO* firmy PANalytical [93].

4.4. Badania właściwości mechanicznych

Dzięki pomiarowi prędkości rozchodzenia się fal ultradźwiękowych możliwe jest określenie właściwości mechanicznych różnych materiałów w tym materiałów ceramicznych. Niewątpliwą zaletą tego typu badań jest fakt, że można je przeprowadzać na gotowych wyrobach w sposób nieniszczący. Za pomocą ultradźwięków można: określić anizotropię próbek, tj. jej niejednorodności, wyznaczyć stałe sprężystości, określić zdefektowanie mikrostruktury poprzez wykrycie wad, rozwarstwień czy też pęknięć. Ponadto badania ultradźwiękowe są pomocne przy wyznaczaniu takich właściwości materiałowych jak: twardość, porowatość oraz gęstość. Ultradźwięki to fale dźwiękowe o częstotliwości wyższej niż $f=20\text{kHz}$. Fale te rozchodzą się dzięki drganiom sprężystym rozpatrywanego ośrodka. Określając czas przechodzenia fali ultradźwiękowej przez badany materiał o znanej grubości możliwe jest wyznaczenie prędkości rozchodzenia się fal w tym ośrodku. Konieczne jest jednak stosowanie próbek o wymiarach kilkukrotnie większych od długości przechodzącej przez nie fali. Wyznaczone prędkości pozwalają na obliczenie stałych materiałowych takich jak współczynnik Poissona μ (11) i moduł Younga E (12) [4, 98-103].

$$\mu = \frac{V_L^2 - 2V_r^2}{2(V_L^2 - V_r^2)} \quad (11)$$

$$E = \frac{V_L^2(1 + \mu)(1 - 2\mu)}{(1 - \mu)} \quad (12)$$

Wspomniane stałe sprężystości, czyli moduł Younga E , czy współczynnik Poissona μ są istotnymi parametrami, mającymi szerokie zastosowanie podczas prac związanych z projektowaniem maszyn czy urządzeń, jak również w trakcie czynności związanych z modelowaniem, rozwojem i badaniem obecnych jak i opracowywaniem nowych materiałów. Istnieje szeroka grupa materiałów w tym ceramicznych, w przypadku których zastosowanie konwencjonalnych metod badawczych jest niezwykle trudne, a nawet często niemożliwe. Stąd niezbędne staje się stosowanie metod ultradźwiękowych, które w dużej mierze są wolne od ograniczeń takich np. jak: wymiary próbek czy trudności związanych z obróbką mechaniczną. Niezależnie od aparatury pomiarowej, ultradźwiękowy pomiar modułów sprężystości opiera się na fakcie, iż fale ultradźwiękowe są falami sprężystymi. W związku z czym ich prędkość jest cechą zależną bezpośrednio od właściwości sprężystych oraz gęstości badanego ośrodka [4, 98-103].

W ramach przedstawianej pracy badania z wykorzystaniem ultradźwięków przeprowadzono w oparciu o aparat UZP-1 (INCO - VERITAS), stosując głowice ultradźwiękowe o częstotliwości $f=10\text{MHz}$ do pomiaru prędkości fal podłużnych oraz olej jako ośrodek sprzęgający. Natomiast do pomiaru fal poprzecznych wykorzystano głowice o częstotliwości $f=2\text{MHz}$, a rolę ośrodka sprzęgającego pełnił balsam kanadyjski. Badaniom zostały poddane próbki w kształcie dysków o średnicach z przedziału $d=8-9,4\text{mm}$ i grubości $h=2,5\text{mm}$. Wyniki badań właściwości mechanicznych zostały przedstawione w rozdziałach 6.1.5 i 6.2.5 niniejszej pracy doktorskiej.

4.5. Badania dielektryczne i spektroskopia impedancyjna

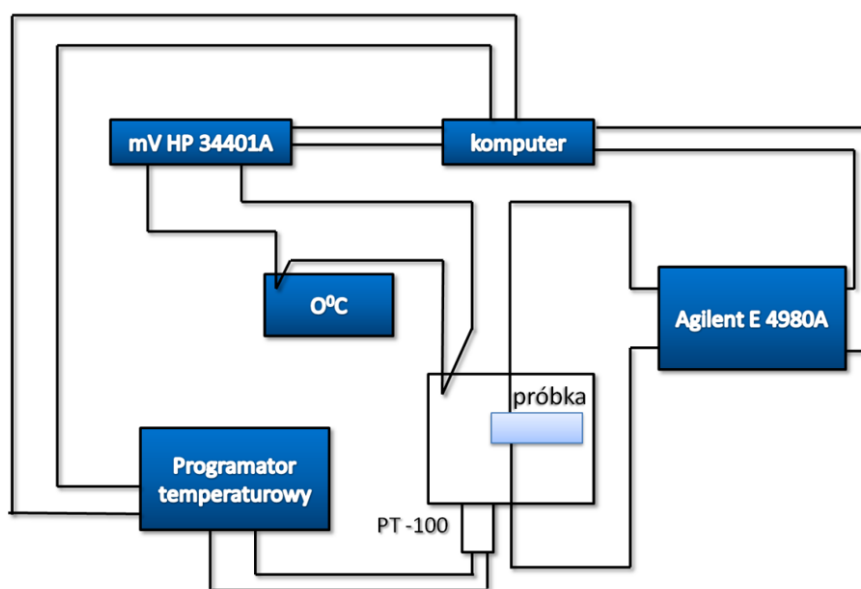
Określenie oddziaływania pola elektrycznego na preparat dostarcza wielu interesujących informacji na temat właściwości elektrycznych materiału. Dielektryk jest izolatorem, który charakteryzuje się niemal całkowitym brakiem ładunków swobodnych, a jego właściwości elektryczne determinowane są przez ładunki związane, wykonujące ograniczone ruchy względem położenia równowagi. Aby materiał można było zaliczyć w poczet dielektryków musi spełniać następujące warunki:

- jego przerwa energetyczna musi być większa niż 3eV ($E_a > 3\text{eV}$),
- tangens kąta strat nie może przekroczyć wartości 0,5 w polu pomiarowym o częstotliwości z zakresu $f = (50-10^6)\text{Hz}$,
- stałoprądowa przewodność elektryczna jest mniejsza niż $10^{-6}\Omega\text{m}^{-1}$ w polach o natężeniu mniejszym niż $I = 10^7\text{V/m}$.

Najważniejszymi parametrami makroskopowymi charakteryzującymi zachowanie dielektryka w polu elektrycznym są przenikalność elektryczna ϵ i tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$. Względna przenikalność elektryczna jest liczbową miarą jego zdolności polaryzacyjnych. Jest definiowana jako stosunek natężenia pola elektrycznego E_0 wytwarzanego przez ładunek Q w próżni do natężenia pola elektrycznego E wytworzonego przez ten ładunek w dielektryku. W praktyce względna przenikalność elektryczna wyznaczana jest jako stosunek pojemności C kondensatora wypełnionego dielektrykiem do pojemności C_0 takiego samego kondensatora próżniowego. Wzrost pojemności kondensatora wypełnionego dielektrykiem jest ϵ razy większy w porównaniu z pojemnością kondensatora próżniowego, co jest wynikiem częściowej kompensacji ładunku zgromadzonego na okładkach kondensatora przez ładunki związane na powierzchni dielektryka, powstałe w wyniku jego polaryzacji. Gdy do dielektryka zostanie doprowadzone sinusoidalnie zmienne napięcie, to w konsekwencji przez dielektryk przepływa prąd o takim samym kształcie przesunięty w fazie względem napięcia o kąt ϕ . Gdy mamy do czynienia z idealnym kondensatorem - czyli kondensatorem bezstratnym (który podczas rozładowywania oddaje tyle samo energii ile mu zostało dostarczone podczas ładowania) to kąt fazowy jest równy 90° . Natomiast w kondensatorze realnym występują straty energii związane z przewodnictwem oraz ze zjawiskiem polaryzacji (straty dipolowo - relaksacyjne i absorpcyjne), które powodują, że kąt przesunięcia fazowego jest mniejszy od 90° . Występujące straty skutkują zmniejszeniem przesunięcia fazowego o kąt δ nazywany kątem strat dielektrycznych. Z wielkością tą związany jest drugi z makroskopowych parametrów

opisujących dielektryk, a mianowicie tangens kąta strat dielektrycznych. Jest on miarą opóźnienia zmian polaryzacji dielektryka w stosunku do zmian pola elektrycznego. Równoważna nazwa tej wielkości to współczynnik strat dielektrycznych. Należy pamiętać, że temperaturowe charakterystyki przenikalności elektrycznej ε' i tangensa kąta strat $\text{tg}\delta$ są najważniejszymi charakterystykami, od których rozpoczyna się badanie właściwości materiałów dielektrycznych. Ponadto należy nadmienić, że z zależności $\varepsilon(T)$ można uzyskać informacje dotyczące ewentualnego istnienia przemiany fazowej, określić rodzaj tego przejścia, a więc odpowiedzieć na pytanie czy jest to ostre przejście I lub II rodzaju, czy przejście rozmyte [94-99].

Układ pomiarowy do wykonania badań przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat w funkcji temperatury oraz częstotliwości jak i impedancji, których wyniki są prezentowane w niniejszej pracy, składał się z: analizatora impedancyjnego firmy Hewlett-Packard typ 4192 A, miliwoltomierza firmy Hewlett-Packard typ 34401 A i regulatora temperatury. Zastosowany układ pomiarowy przedstawiono w postaci schematu blokowego na rysunku 48 [4].



Rys.48. Schemat blokowy układu pomiarowego służącego do pomiaru temperaturowych zmian przenikalności elektrycznej i spektroskopii impedancyjnej [4].

Pomiar temperaturowych zmian przenikalności elektrycznej odbywał się w przedziale temperaturowym $T=(293-773)K$ i częstotliwości $f=(0,7-1000)kHz$. Badanie wytworzonego materiału przeprowadzono zarówno w trakcie grzania jak i chłodzenia.

W niniejszej dysertacji doktorskiej prezentowane są również wyniki pomiarów spektroskopii impedancyjnej. Impedancja jest wielkością opisującą zależność pomiędzy napięciem, a natężeniem prądu zmiennego. Jako część rzeczywistą określa się prąd, który

płyń w fazie z napięciem, natomiast częścią urojoną jest prąd przesunięty w fazie o kąt około 90° . Spektroskopia impedancyjna może posłużyć do analizy mechanizmów reakcji i ich kinetyki czy badania materiałów elektrodowych [4, 92-97]. Za pomocą metod zmiennoprądowych, przy uwzględnieniu różnic stałych czasowych poszczególnych procesów, można określić właściwości takich procesów jak: przewodnictwo wewnątrz ziaren, pojemność w obszarach międzyziarnowych oraz w warstwach przyelektrodowych [4, 92-97].

Spektroskopia impedancyjna służy do pomiaru impedancji układu dla wybranego dyskretnego zbioru częstotliwości pokrywających szeroki zakres częstotliwości począwszy od częstotliwości rzędu $f=(10-30)\text{Hz}$ do częstotliwości równych rzędu kilkuset kHz. Istotą tego pomiaru jest wyznaczenie zależności impedancji od częstotliwości napięcia pobudzającego. Można to osiągnąć korzystając z sygnału sinusoidalnego o małej amplitudzie i częstotliwości jako zmiennej niezależnej. Drugim sposobem jest uzyskanie tych właściwości pośrednio z pomiarów w funkcji czasowej, gdzie w trakcie pomiaru dochodzi do odpowiedzi obwodu na znane pobudzenie impulsowe w funkcji czasu, po czym za pomocą transformaty Fouriera bądź Laplace'a znajduje się impedancję w funkcji częstotliwości [4, 98-99].

W trakcie pomiaru do rozpatrywanego układu zostaje przyłożone napięcie przemiennie o określonej częstotliwości i niewielkiej znanej amplitudzie, natomiast mierzona jest amplituda i fazy prądu w obwodzie. Zmierzony w ten sposób stosunek zespolonych sygnałów jest impedancją obwodu dla badanej częstotliwości. Wykresy impedancji przedstawia się jako składową urojoną impedancji w funkcji składowej rzeczywistej. Przyjmują one kształt charakterystycznych półkoli, które nazywa się wykresami Nyquista, bądź Arganda [4, 98].

W ramach niniejszej pracy doktorskiej pomiary impedancji zostały wykonane w przedziale temperaturowym $T=(500-823)\text{K}$ z krokiem co $T=10\text{K}$ w zakresie częstotliwości pola pomiarowego $f=20\text{Hz}-2\text{MHz}$, w oparciu o układ pomiarowy przedstawiony na rysunku 48 [4].

Przed analizą wyników każdorazowo wykonano test, który pozwala na określenie spójności danych np. przy użyciu zależności Kramersa – Kroninga. Wspomniana zależność opisuje związek pomiędzy częścią rzeczywistą, a urojoną dyspersji częstotliwościowej impedancji. Część rzeczywistą impedancji ε' można wyznaczyć z części urojonej ε'' przy użyciu równania (7) [4, 98].

$$Z_{re}(\omega) = R_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{xZ_m(x) - \omega Z_m(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (7)$$

gdzie $R_\infty = Z_{re}(\infty)$

Możliwe jest również wyznaczenie części urojonej impedancji z części rzeczywistej ε' posługując się zależnością (8) [4, 98].

$$Z_{im}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (8)$$

Porównanie danych eksperymentalnych oraz wyznaczonych z równań przedstawionych powyżej pozwala na wyliczenie następujących residuów.

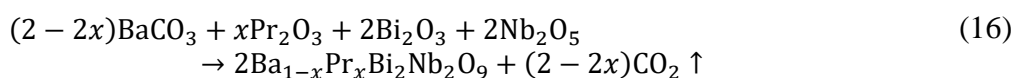
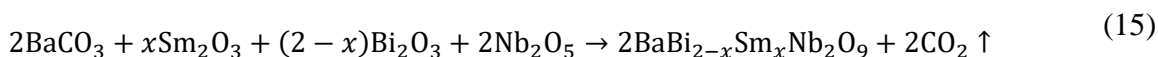
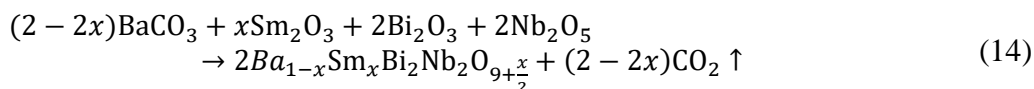
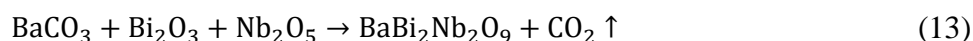
$$\Delta_{re,i} = \frac{Z_{re,i} - Z_{re}(\omega_i, a_k)}{|Z(\omega_i, a_k)|} \quad (9)$$

$$\Delta_{im,j} = \frac{Z_{im,j} - Z_{im}(\omega_i, a_k)}{|Z(\omega_i, a_k)|} \quad (10)$$

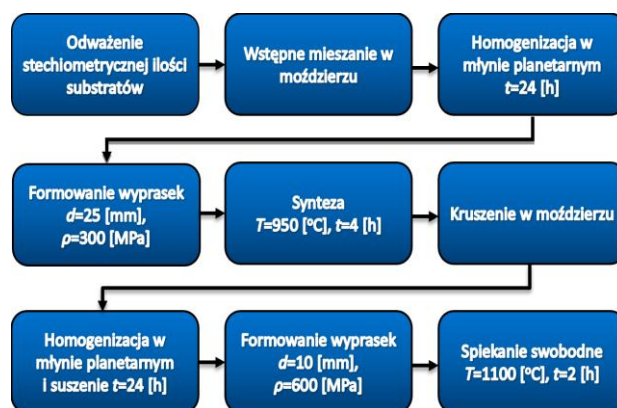
Uzyskane wyniki są pomocne w ocenie poprawności uzyskanych wartości. Wyniki uznaje się za spójne, gdy wartość omawianych residuów nie przekracza 5% [4, 98]. Wyniki badań dielektrycznych zostały przedstawione w rozdziałach 6.1.6 i 6.2.6 niniejszej pracy doktorskiej.

5. PROCES TECHNOLOGICZNY

Przedmiotem badań, opisanych w niniejszej pracy, jest niobian bizmutu (III) baru ($\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$), modyfikowany jonami samaru (Sm^{3+}) oraz jonami prazeodymu (Pr^{3+}). Podstawienia dokonano w podsięć A dla ułamków molowych z zakresu $x=0,01-0,10$, dodatkowo jony samaru wprowadzono również w warstwy bizmutowo - tlenowe (Bi_2O_2)²⁺ w zakresie stężeń $x=0,01-0,10$. Substraty reakcji stanowiły: tlenek niobu (V) Nb_2O_5 (Aldrich 99,9%), tlenek bizmutu (III) Bi_2O_3 (Aldrich 99,9%), węglan baru BaCO_3 (POCH, 99,99%), tlenek samaru (III) Sm_2O_3 (Aldrich 99,8%) oraz tlenek prazeodymu (III) Pr_2O_3 (Aldrich 99,9%). Reakcja syntezy składów: referencyjnego ($\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) i domieszkowanych jonami pierwiastków ziem rzadkich przebiegała zgodnie z równaniem (13-16).



Materiał badań wytworzono za pomocą konwencjonalnej technologii, tj. reakcji syntezy w fazie stałej i spiekania swobodnego w atmosferze powietrza. Poszczególne etapy technologiczne przebiegały zgodnie ze schematem, który zaprezentowano na rysunku 49. Celem otrzymania materiału charakteryzującego się odpowiednimi właściwościami fizyko – chemicznymi, poszczególne parametry technologiczne dobrano na podstawie informacji zawartych w literaturze [9, 42-46] oraz własnego doświadczenia z zakresu technologii ceramicznych materiałów dielektrycznych.

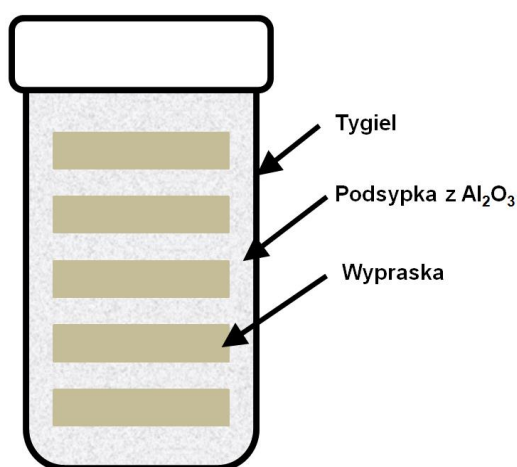


Rys.49. Schemat technologii ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, czystej modyfikowanej jonami samaru i prazeodymu.

Etapem rozpoczynającym technologię wytwarzania badanej ceramiki było odważenie substratów w ilościach stechiometrycznych, tj. węglanu baru (BaCO_3), tlenku bizmutu (III) (Bi_2O_3), tlenku niobu (V) (Nb_2O_5), tlenku samaru (III) (Sm_2O_3) oraz tlenku prazeodymu (III) (Pr_2O_3), przy użyciu elektronicznej wagi Radwag PS750/X. Odpowiednio odważone stechiometryczne ilości substratów wstępnie homogenizowano w szklwionym moździerzku korundowym.

Następnie, w celu uzyskania jak najwyższej jednorodności mieszaniny tlenków i węglanów, rozpoczęto trwający $t=24$ godziny proces homogenizacji. Proces przebiegał w planetarnym młynie kulowym z zastosowaniem pojemników poliamidowych i mielników cyrkonowo – itrowych. Ciecz jaką zastosowano, aby odprowadzić nadmiar ciepła w trakcie mielenia, był 97% alkohol etylowy (POCH czda). Zhomogenizowaną stechiometryczną mieszaninę substratów suszono na powietrzu przez $t=48\text{h}$ celem całkowitego odparowania alkoholu, a następnie mieszano w moździerzku przez $t=0,5\text{h}$.

Kolejnym etapem technologii było formowanie wyprasek w kształcie cylindrycznych dysków o średnicy $d=25\text{mm}$, z zastosowaniem prasy hydraulicznej, pod ciśnieniem $p=300\text{MPa}$. Następnie uzyskane wypraski umieszczono w tyglach korundowych, układając je w stos. Między nimi przesypano podsypkę z tlenku glinu (Al_2O_3), tak by wypraski nie stykały się ze sobą i ścianami tygla, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 50. Proces syntezy odbywał się w piecu muflowym (rys.51) w temperaturze $T=950^\circ\text{C}$ przez $t=4\text{h}$, metodą reakcji syntezy w fazie stałej zachodzącej podczas spiekania bezciśnieniowego. Warunki syntezy zostały określone na podstawie analizowanych danych literaturowych [45, 54, 70, 104-105] oraz wyników analizy termicznej opisanych szeroko w rozdziale 6.1.1. niniejszej pracy.



Rys.50. Schemat ułożenia wyprasek w tyglu.



Rys.51. Piec mufłowy FCF 5SHM.

Po zakończeniu procesu syntezy wypraski oczyszczono z podsypki i rozkruszono w moździerz, po czym ponownie mielono na mokro, w planetarnym młynie kulowym przez $t=24\text{h}$ i suszono na powietrzu przez $t=48\text{h}$. Wytworzony w ten sposób proszek ceramiczny sprasowano pod ciśnieniem $\rho=600\text{MPa}$, przy użyciu prasy hydraulicznej, w dyski o średnicy $d=10\text{mm}$. Tak przygotowany materiał poddano procesowi finalnego spiekania swobodnego w atmosferze powietrza w temperaturze $T=1100^\circ\text{C}$ przez $t=2\text{h}$ przy użyciu pieca muflowego FCF 5SHM. Spieczone wypraski oczyszczono z podsypki z Al_2O_3 . Pierwszym krokiem w badaniach otrzymanych materiałów ceramicznych było wyznaczenie gęstości pozornej. Gęstość pozorną wyznaczono w oparciu o metodę hydrostatyczną, często nazywaną również metodą Archimedesesa, która charakteryzuje się stosunkowo wysoką dokładnością, w porównaniu do metody geometrycznej. Dane pomiarowe podstawiono do wzoru (17), a wyniki obliczeń przedstawiono w tabelach 7 i 8.

$$\rho_{wzgl} = \frac{m_s}{m_s - m_n} \cdot \rho_{H_2O} \quad (17)$$

gdzie:

m_s - masa suchej próbki [g],

m_n - masa próbki zanurzonej w wodzie [g],

ρ_{H_2O} - gęstość wody w temperaturze pomiaru [g/cm^3]

Temperatura wody w trakcie pomiaru - $T_{H_2O}=25^\circ\text{C}$

Gęstość wody w temperaturze pomiaru $\rho_{H_2O}=0,9973\text{g}/\text{cm}^3$

Tab.7. Gęstość ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Gęstość ρ [g/cm^3]	$\Delta\rho$ [g/cm^3]
7,264	0,001

Tab.8. Gęstość ceramiki BBN domieszkowanej jonami Sm^{3+} w podsieć A oraz w warstwy $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$.

x (Sm)	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_{9+x/2}$		$\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$	
	Gęstość ρ [g/cm^3]	$\Delta\rho$ [g/cm^3]	Gęstość ρ [g/cm^3]	$\Delta\rho$ [g/cm^3]
0,01	6,246	0,001	6,330	0,001
0,02	6,359	0,001	6,447	0,001
0,04	6,909	0,001	6,602	0,001
0,06	6,948	0,001	6,748	0,001
0,08	7,051	0,001	6,626	0,001
0,10	7,072	0,001	6,669	0,001

Wyniki pomiaru gęstości prezentowane w tabeli 7-8 pokazują, że zarówno w przypadku modyfikowania jonami samaru podsieci A związku $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, jak i warstw bizmutowo

tlenowych gęstość otrzymanych materiałów dla stężenia domieszki $x=0,01$ jest znacznie mniejsza od gęstości materiału bazowego. W przypadku domieszkowania w podsieć A różnica ta stopniowo maleje i dla ułamka molowego $x=0,10$ gęstość ceramiki domieszkowanej jest nieznacznie wyższa od ceramiki bazowej. W przypadku modyfikacji warstw bizmutowych omawianego związku dla wszystkich rozpatrywanych stężeń, gęstość ceramiki domieszkowanej pozostaje znacznie niższa niż gęstość materiału wyjściowego.

Próbki przeznaczone do pomiarów dielektrycznych wymagały specjalnego przygotowania - konieczna była redukcja grubości wytworzonych dysków i nałożenie na ich powierzchnie elektrod. Cylindryczne dyski szlifowano na mokro tak, by uzyskać grubość $h=1\text{mm}$, przy użyciu szlifierki SM-PM 250 AV z zastosowaniem wodoodpornych papierów ściernych o coraz większej gradacji. Po tej czynności próbki zostały poddane wyżarzaniu odprężającemu, w piecu mufowym, w temperaturze $T=400^{\circ}\text{C}$ trwającemu $t=0,5\text{h}$, w wyniku, którego usunięto naprężenia powstałe w strukturze w procesie szlifowania.

Przed nałożeniem elektrod próbki odtłuszczono stosując octan etylu (POCH czda), a następnie nałożono warstwę przewodzącą używając pasty srebrnej P-120 (Mennica Polska), którą suszono w temperaturze $T=200^{\circ}\text{C}$ przez $t=0,5\text{h}$ w suszarce SML 30-250. Próbki z naniesionymi elektrodami wypalano w piecu mufowym w temperaturze $T=600^{\circ}\text{C}$ przez $t=0,5\text{h}$.

6. WYNIKI BADAŃ

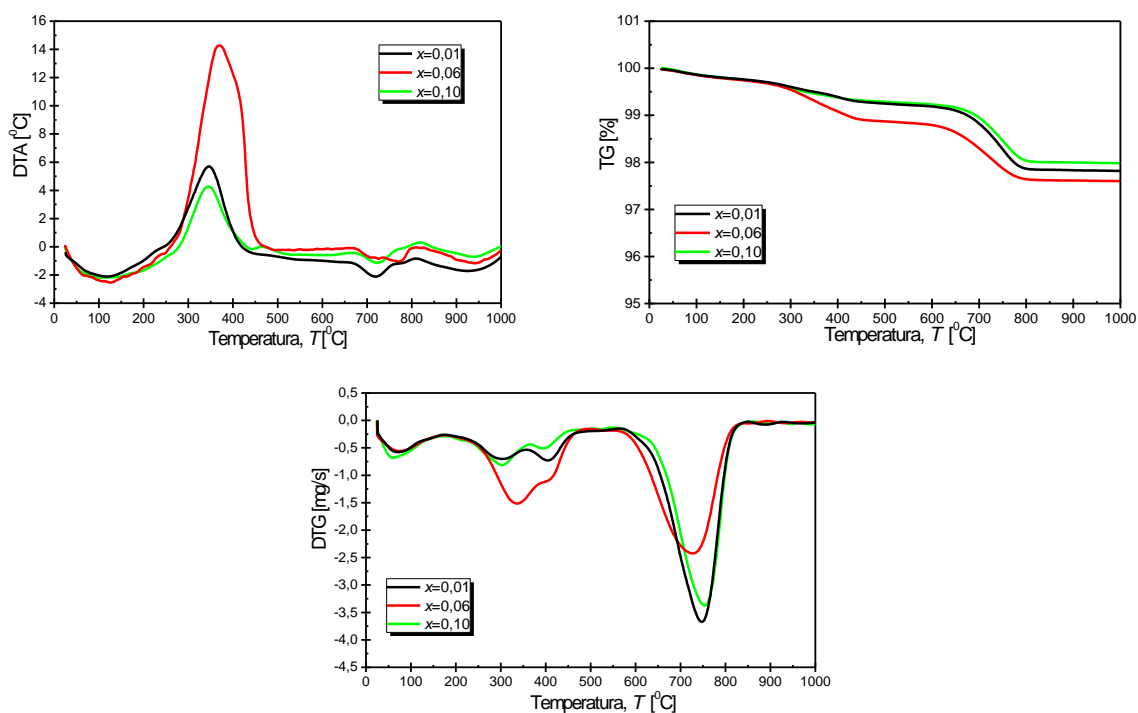
6.1. Modyfikacja jonami Sm³⁺

6.1.1. Analiza termiczna

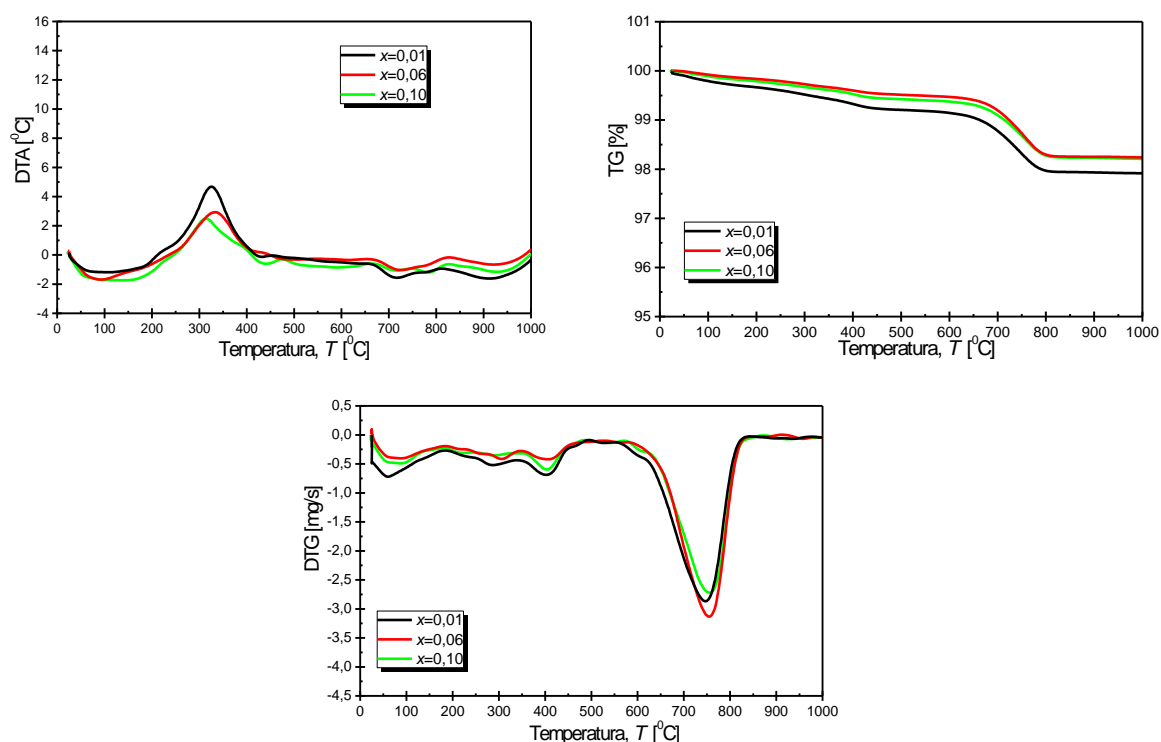
Zespół metod analizy termicznej, do którego można zaliczyć między innymi różnicową analizę termiczną (DTA), analizę termogravimetryczną (TG) oraz termogravimetrię różnicową (DTG), jest bardzo pomocny w wyznaczeniu i określaniu temperatury przejść fazowych, rozkładu związków, a także odpowiedni dobór temperatury syntezy czy finalnego spiekania. Na krzywych DTA uwidaczniają się maksima egzo- i endo- termiczne, które odpowiadają reakcjom fizyko - chemicznym zachodzącym w materiale. Do tego typu przemian zaliczyć można przejścia fazowe związków chemicznych, temperatury topnienia, a także początek i koniec rozkładu związków. W większości przypadków można dostrzec pewną korelację pomiędzy krzywymi DTA, DTG i TG, gdyż niektórym zjawiskom występującym w materiale pod wpływem temperatury towarzyszą różne efekty termiczne związane z ubytkiem masy.

Badania z zakresu analizy termicznej zostały przeprowadzone zarówno przed, jak i po syntezie, dla obu sposobów domieszkowania i wszystkich stężeń domieszki. W obu przypadkach pomiary były prowadzone od temperatury pokojowej do temperatury $T=1050^{\circ}\text{C}$ przy szybkości nagrzewania próbki $v=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Badania prowadzono z wykorzystaniem derywatografu MOM Q-1500D (system Paulik – Paulik - Erdey) firmy MOM - Węgierskie Zakłady Optyczne w Budapeszcie, pozwalającego na jednoczesną rejestrację ubytków masy (TG) oraz efektów cieplnych (DTA) zachodzących podczas liniowego ogrzewania próbki.

Na rysunkach 52 i 53 zestawiono wybrane przebiegi różnicowej analizy termicznej (DTA), analizy termogravimetrycznej (TG) oraz termogravimetrii różnicowej (DTG) dla składów o ułamkach molowych $x=0,01$, $x=0,06$ oraz $x=0,10$, dla różnego rodzaju domieszkowania.



Rys.52. Wyniki analizy termicznej stechiometrycznej mieszaniny substratów $(1-x)\text{BaCO}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+x\text{Sm}_2\text{O}_3$ materiału $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanego jonami Sm^{3+} w podsić A przed syntezą.



Rys.53. Wyniki analizy termicznej stechiometrycznej mieszaniny substratów $\text{BaCO}_3+(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+x/2\text{Sm}_2\text{O}_3$ materiału $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanego jonami Sm^{3+} w warstwy $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$.

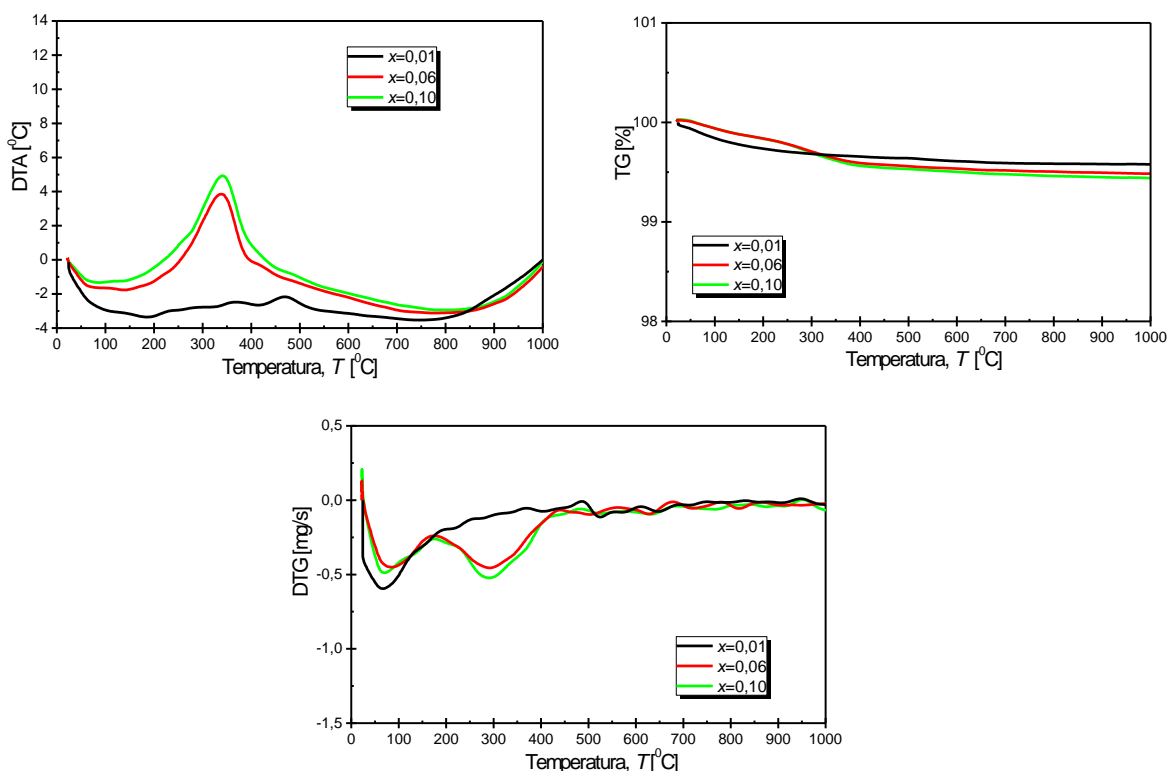
W zależności od sposobu domieszkowania kształty przedstawianych krzywych, w szczególności krzywych TG i DTG, nieznacznie różnią się od siebie. W przypadku, gdy jony Sm^{3+} podstawiają się w podsieć A, obserwuje się trzy zakresy temperatury, w których następuje ubytek masy. Pierwszy zakres obejmuje temperaturę $\Delta T_1=(20-200)^\circ\text{C}$. Ubytek masy jest na poziomie $\Delta m=0,5\%$ i jest związany z odparowaniem wilgoci z próbek. Odpowiadają mu maksima na krzywej DTG. Ponadto w tym przedziale temperatury obserwuje się maksima endoenergetyczne na krzywej DTA. Drugi ubytek masy (wynoszący $\Delta m_2\approx 0,8\%$ w zakresie temperatury $\Delta T_2=(200-650)^\circ\text{C}$ wynika z przejścia fazy $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w fazę $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Odpowiada mu maksimum na krzywej DTG w okolicy $T=350^\circ\text{C}$ oraz maksimum egzoenergetyczne na krzywej DTA w okolicy $T=320^\circ\text{C}$. Trzeci największy ubytek masy ($\Delta m_3\approx 1,1\%$) zarejestrowano dla zakresu temperatury $\Delta T_3=(650-800)^\circ\text{C}$. Może być on przypisany termicznemu rozkładowi węglanu baru i uwalnianiu się dwutlenku węgla CO_2 oraz nieznacznemu odparowaniu tlenku bizmutu (III). Odpowiada mu duże maksimum na krzywej DTG w okolicy $T=780^\circ\text{C}$ oraz maksimum endoenergetyczne na krzywej DTA w okolicy $T=730^\circ\text{C}$. Maksimum egzoenergetyczne na krzywej DTA w okolicy $T=820^\circ\text{C}$ odpowiada zarodkowaniu nowej fazy BBN.

W przypadku modyfikacji materiału polegającej na podstawieniu jonów samaru Sm^{3+} w warstwy $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, na krzywej TG również obserwuje się trzy zakresy temperatury związane z ubytkiem masy, jednak są one przesunięte w stronę niższych temperatur w porównaniu do omawianych powyżej. Pierwszy ubytek masy ($\Delta m_1\approx 0,3\%$) następuje od temperatury pokojowej do temperatury $T=180^\circ\text{C}$. Drugi ubytek masy ($\Delta m_2\approx 0,5\%$) odnotowano w zakresie temperatury $\Delta T_2=(180-460)^\circ\text{C}$, natomiast trzeci, również największy ubytek masy ($\Delta m_3\approx 1\%$) zarejestrowano w przedziale temperatury $\Delta T_3=(460-800)^\circ\text{C}$.

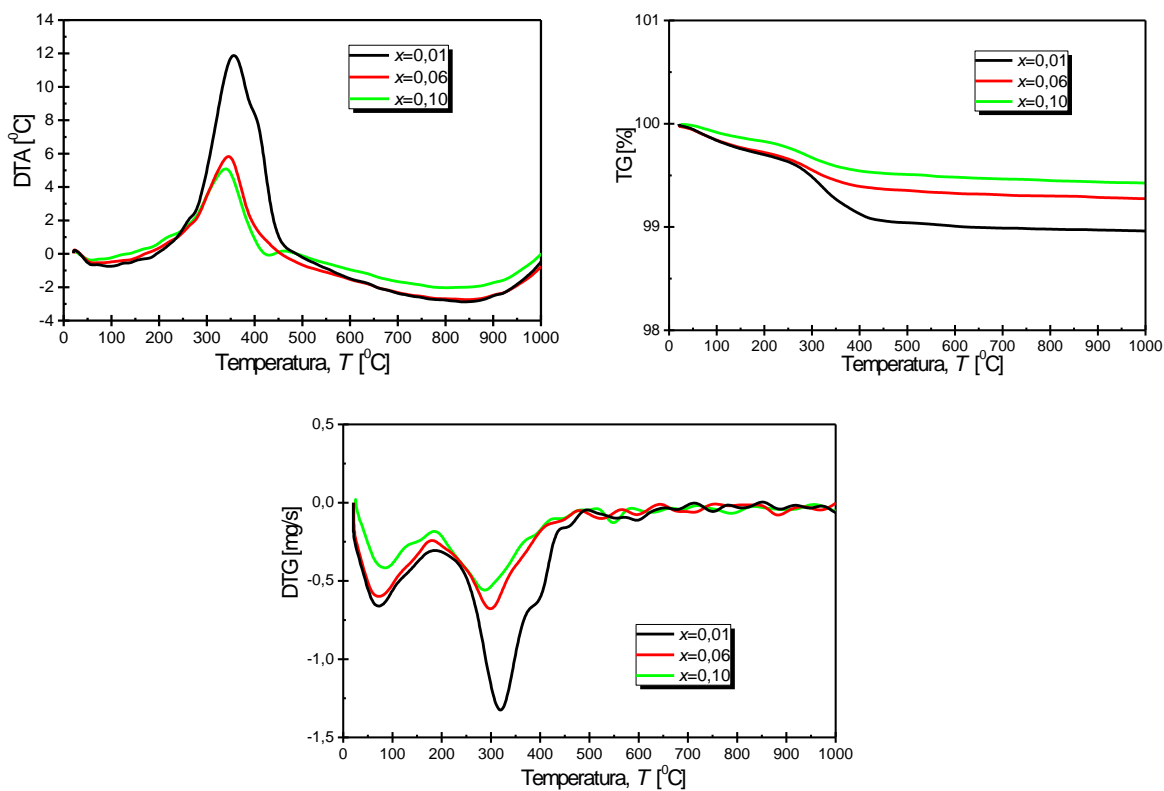
Dla ceramiki BBN, w której modyfikacja polegała na podstawieniu jonów samaru Sm^{3+} w podsieć A, całkowity ubytek masy jest nieznacznie większy niż odnotowany dla modyfikacji warstw bizmutowych. Fakt ten można tłumaczyć mniejszą stechiometryczną ilością bizmutu w materiałach ze zmodyfikowanymi warstwami bizmutowo tlenowymi, co bezpośrednio wiąże się ze zmniejszeniem ilości odparowanego tlenku bizmutu (III) Bi_2O_3 .

Powyżej temperatury $T=920^\circ\text{C}$ nie zaobserwowano ubytków masy i odpowiadających im efektom energetycznym na krzywej DTA, co wskazuje, że powyżej tej temperatury nie zachodzą już żadne reakcje chemiczne. Ten fakt, a także przeanalizowane dane literaturowe [8-9, 16, 34, 37, 105-106] pozwoliły wyznaczyć optymalną temperaturę syntezy dla omawianych materiałów ceramicznych. Wynosi ona $T=950^\circ\text{C}$ i czas $t=4\text{h}$.

Krzywe termiczne proszków po syntezie przedstawiono na rysunkach 54 i 55, odpowiednio dla materiałów z modyfikowaną podsiecią A oraz z modyfikowanymi warstwami tlenowo - bizmutowymi. Na krzywej DTA zauważalne jest jedno maksimum endoenergetyczne w okolicy temperatury $T=100^{\circ}\text{C}$ związane z odparowaniem wilgoci. Potwierdza to również maksimum na krzywej DTG. Obserwowane jest również na krzywej DTA silne egzotermiczne maksimum w okolicach $T=300^{\circ}\text{C}$. Maksimum to jest najprawdopodobniej powiązane z zanikiem obszarów mikropolarnych. Wg Y. Shimakawy [35] makroskopowa struktura ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ charakteryzuje się strukturą tetragonalną, natomiast wspomniane mikroobszary polarne charakteryzują się dystorsją rombowa, będącą skutkiem niejednorodności chemicznych. Wzrastająca temperatura powoduje zanik wspomnianej dystorsji i zmianę symetrii mikroobszarów z rombowej na tetragonalną - jest to zauważalne w postaci anomalii stałych sieciowych i szerokości połówkowych linii dyfrakcyjnych, co szerzej zostało omówione w pracy [43]. Zaobserwowane zjawisko potwierdza również maksimum obecne na krzywej DTG. Obecność pojedynczych maksimów endo- i egzotermicznych na krzywej DTA, a także niewielki ubytek masy obserwowany na krzywej TG (nie przekraczający $\Delta m \approx 1\%$) świadczy o prawidłowym zakończeniu procesu syntezy.



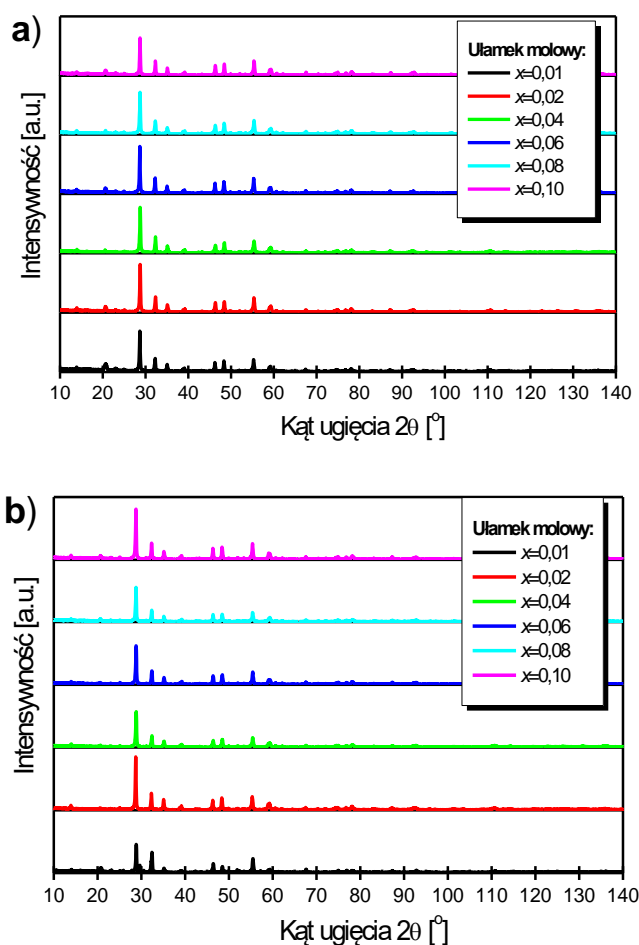
Rys.54. Wyniki analizy termicznej proszku ceramicznego $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, po syntezie, domieszkowanego jonami Sm^{3+} w podsieć A.



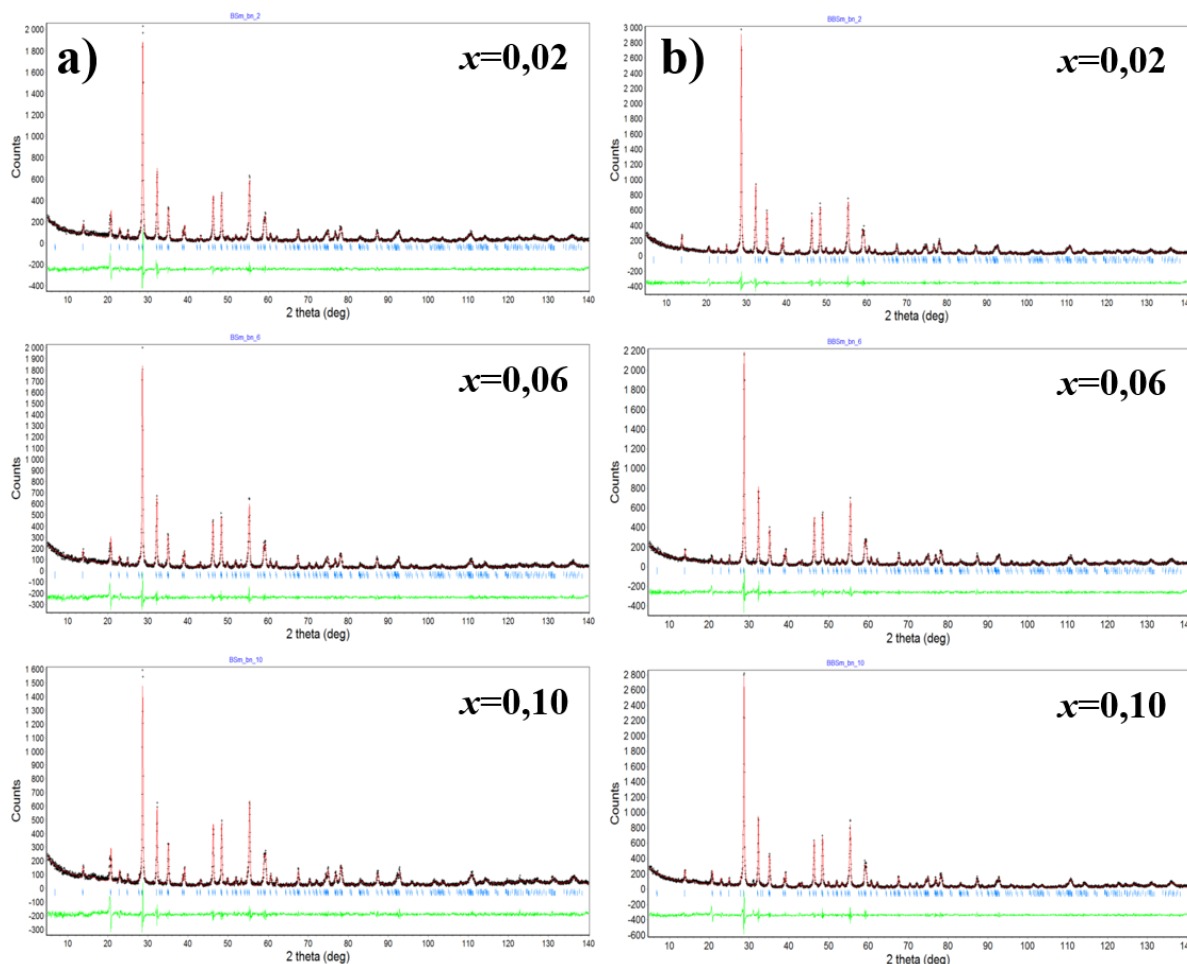
Rys.55. Wyniki analizy termicznej proszku ceramicznego BaBi₂Nb₂O₉ po syntezie, domieszkowanego jonami Sm³⁺ w warstwy (Bi₂O₂)²⁺.

6.1.2. Zmiany strukturalne ceramiki domieszkowanej jonami Sm^{3+}

Przeprowadzone badania rentgenowskie miały na celu określenie struktury krystalicznej i składu fazowego otrzymanych materiałów, ponadto szczegółowa analiza otrzymanych wyników pozwoliła wyznaczyć parametry komórki elementarnej. W ramach niniejszej pracy doktorskiej, rentgenowskiej analizie strukturalnej został poddany zarówno materiał referencyjny - ceramika $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, jak również materiały modyfikowane jonami Sm^{3+} podstawianymi w podsić A jak i w warstwy $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Metodologia tych badań została szczegółowo opisana w rozdziale 4.3. poświęconym technikom pomiarowym. Uzyskane dyfraktogramy zostały przedstawione na rysunku 56. Identyfikacja fazowa była pierwszym krokiem w analizie uzyskanych widm dyfrakcyjnych. Natężenie i położenie linii dyfrakcyjnych dyfraktogramu eksperymentalnego z wzorcem z międzynarodowej bazy danych ICDD (JCPDS 12-0403), zostały porównane w celu identyfikacji materiałowej, a otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 57.



Rys.56. Dyfraktogram rentgenowski ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+}
w: a) podsić A i b) warstwy bizmutowo tlenowe.



Rys.57. Rezultaty dopasowania widma rentgenowskiego ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} w: a) podsieć A i b) warstwy bizmutowo tlenowe.

Na rysunku 57 refleksy dyfrakcyjne otrzymane eksperymentalnie układają się w krzywą punktową oraz wartości odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} omawianych materiałów ceramicznych pokrywają się z refleksami dyfrakcyjnymi i wartościami d_{hkl} wzorca (krzywa czerwona). Krzywa zielona (dolna część prezentowanych wykresów) przedstawia różnice pomiędzy wartościami teoretycznymi i eksperymentalnymi. Niewielkie odstępstwa eksperymentalnych linii dyfrakcyjnych od wzorca mogą być przypisane teksturowaniu próbki nieuchronnie pojawiającemu się w wyniku prasowania [107].

Z przeprowadzonej analizy fazowej wynika, że w temperaturze pokojowej ($T_r < T_c$) ziarna fazy krystalicznej są jednofazowe. Niewielka domieszka jonów samaru nie zmienia struktury krystalicznej związku. Materiał z modyfikowaną podsiecią A, czy też z domieszkowanymi warstwami bizmutowo - tlenowymi, charakteryzuje się strukturą tetragonalną z grupą przestrzenną $I4/mmm$, co pozostaje w zgodności z wynikami badań strukturalnych przeprowadzonych dla czystej ceramiki BBN przez autorów prac [108-109].

W kolejnym etapie analizy wyników badań rentgenowskich, wykorzystując metodę

Rietvelda [110], na podstawie otrzymanych widm rentgenowskich, wyznaczono parametry komórki elementarnej (a i c) oraz objętość komórki elementarnej (V). Otrzymane wartości parametrów krystalograficznych zestawiono w tabeli 9.

Tab.9. Wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami samaru w podsić A i w warstwy bizmutowo tlenowe.

x (Sm)	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_{9+x/2}$				$\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$			
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
0,00*	3,9406	3,9406	25,6378	398,1	3,9406	3,9406	25,6378	398,1
0,01	3,9281	3,9281	25,6281	395,4	3,9264	3,9264	25,6099	394,8
0,02	3,9289	3,9289	25,6341	395,7	3,9303	3,9303	25,6248	395,8
0,04	3,9309	3,9309	25,6210	396,0	3,9291	3,9291	25,6127	395,4
0,06	3,9274	3,9274	25,6141	395,1	3,9285	3,9285	25,6089	395,2
0,08	3,9262	3,9262	25,6097	394,7	3,9259	3,9259	25,5957	394,5
0,10	3,9264	3,9264	25,6099	394,8	3,9285	3,9285	25,6059	395,1

*wg(M. Adamczyk, Z. Ujma, M. Pawełczyk, *Journal of Materials Science* 41 (2006) 5317 [70])

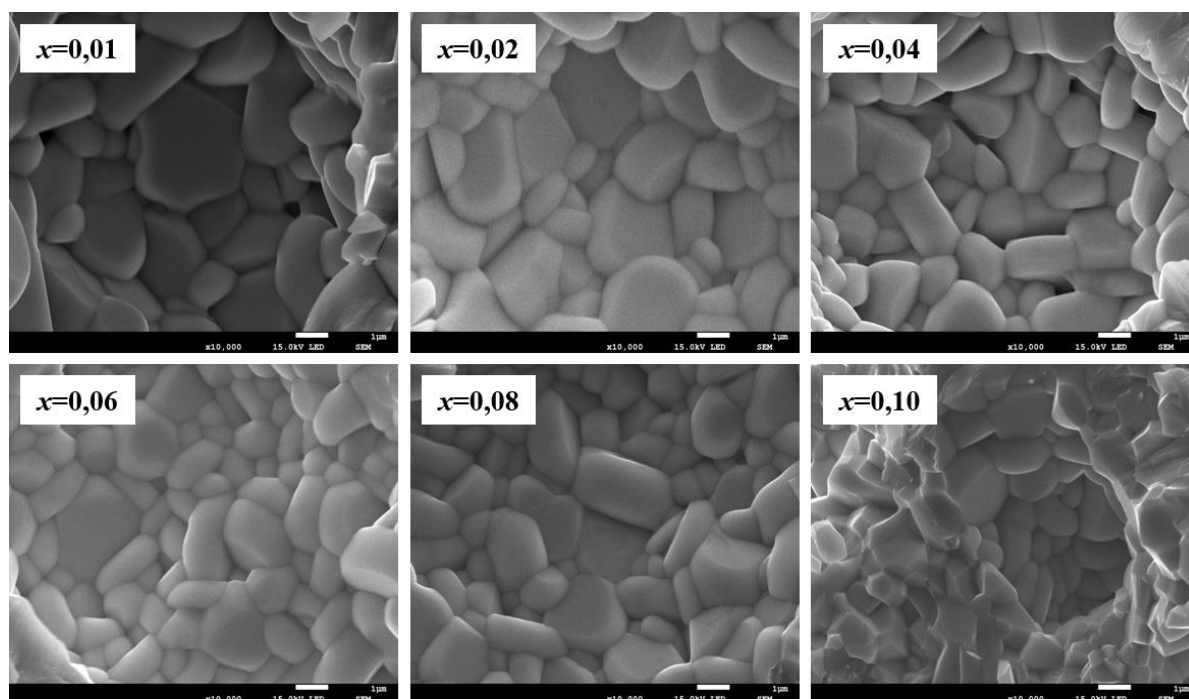
Promień jonowy samaru wynosi $r_{\text{Sm}^{3+}}=10^{-10}\text{m}$ podczas gdy promień jonowy baru to $r_{\text{Ba}^{2+}}=1,36 \cdot 10^{-10}\text{m}$, a bizmutu $r_{\text{Bi}^{3+}}=0,75 \cdot 10^{-10}\text{m}$, należało by się więc spodziewać, że zmiany stałych sieciowych będą znaczne. Jednak analiza danych zawartych w tabeli 9 wskazuje, że parametry komórki elementarnej ulegają stopniowemu zmniejszeniu, co można tłumaczyć różnicą promieni jonowych samaru i baru, zarówno w przypadku podstawienia samaru w podsić A jak i w warstwy bizmutowo tlenowe, jednak zakres tych zmian jest daleki od oczekiwanego. Fakt ten stanowi kolejne potwierdzenie tezy wysuniętej przez Y. Wu i współautorów [76] na podstawie badań ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej wanadem. Według nich specyficzna budowa perowskitów warstwowych, a w szczególności obecność w ich strukturze warstw - bizmutowo - tlenowych, zapobiega drastycznym zmianom sieci. Przeprowadzone przez nich badania XRD wykazały, że do stężenia jonów wanadu poniżej 15% atomowych zastosowanie domieszki tylko nieznacznie wpływa na parametry komórki elementarnej. Powyżej tej wartości stężenia, naprężenia struktury krystalicznej są już tak duże, że proces zmian struktury zostaje aktywowany. Uzyskane wyniki wskazują, że miejsce podstawienia jonów samaru zdaje się nie odgrywać znaczącej roli w omawianych procesach. Dodatkowo warto nadmienić, że opisane trendy zmian parametrów komórki elementarnej pozostają w dobrej zgodności z rezultatami badań opisanymi w pracy [72], w której dyskutowano między innymi skutki zmian wielkości komórki elementarnej wywołane podstawieniem jonów samaru w warstwy bizmutowo - tlenowe. We wspomnianej publikacji uzyskano w każdym przypadku komórkę elementarną o wyższych wartościach boku a i b niż

prezentowane w niniejszej pracy, a co za tym idzie większą objętością. Prawdopodobnie związane jest to z zastosowaniem odmiennych parametrów technologicznych, w przypadku procesu syntezy mniejszej temperatury ($T=800^{\circ}\text{C}$) i wydłużonego czasu ($t=4\text{h}$) oraz w przypadku finalnego spiekania znacznego wydłużenia czasu trwania procesu (z $t=6$ do $t=10\text{h}$) i obniżenia temperatury $T=1100^{\circ}\text{C}$ do $T=1050^{\circ}\text{C}$. Powszechnie wiadomo, że istnieje silna zależność pomiędzy właściwościami ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, a jej technologią [75, 109].

6.1.3. Mikrostruktura ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej samarem

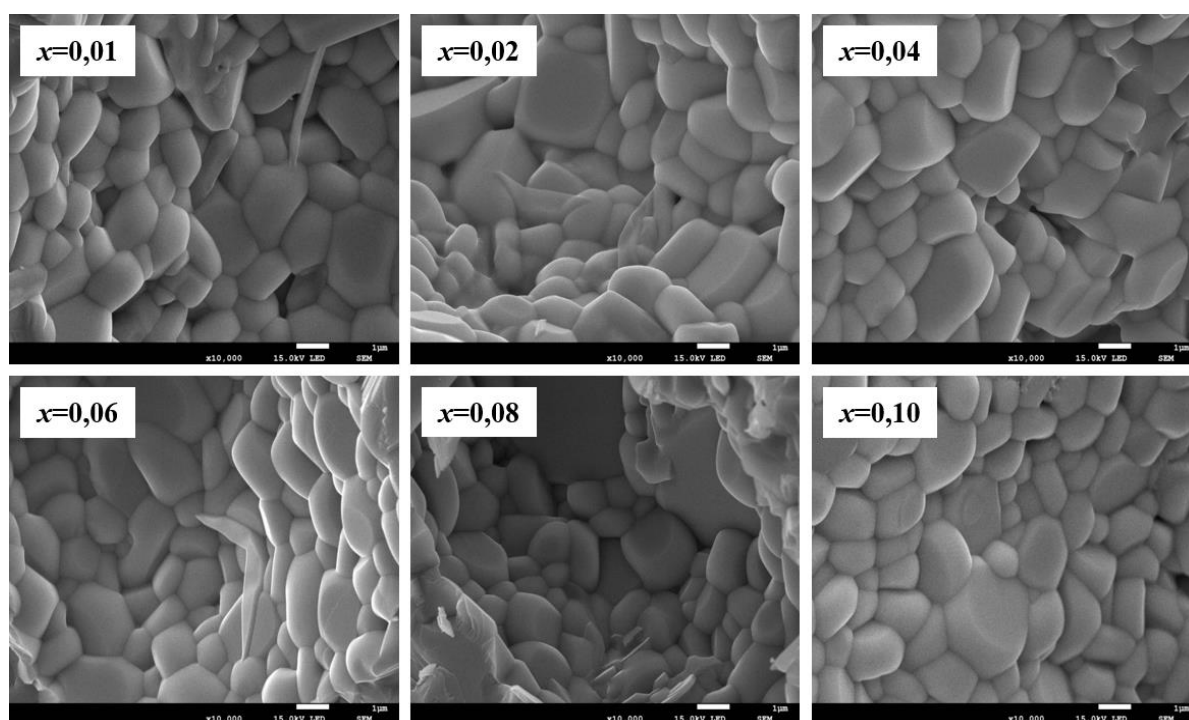
W przypadku ceramicznych materiałów ferroelektrycznych o ich właściwościach fizykochemicznych w znacznym stopniu decyduje ich mikrostruktura, a więc kształt i rozmiar ziaren, jak również porowatość. Z kolei mikrostruktura w znacznym stopniu zależy od takich czynników jak skład chemiczny związku czy parametry technologiczne procesu wytwarzania. Kształt i średni rozmiar ziaren jest silnie powiązany z temperaturą syntezy oraz ostatecznego spiekania, w znacznie mniejszym stopniu z czasem trwania obu procesów [45, 51-54]. Ponadto wiele dotychczasowych badań, prowadzonych zarówno dla związków o strukturze perowskitu [111-113] jak i strukturze Aurivilliusa [114-116], jednoznacznie pokazało, że wprowadzenie do struktury krystalicznej jonów domieszki umożliwia w pewnym zakresie kontrolę rozmiaru ziaren.

Badanie mikrostruktury z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego pozwoliło określić kształt, wielkość oraz upakowanie ziaren, a także charakter ich pękania. W trakcie badań wykonano zdjęcia mikrostruktury w powiększenia 2000x, 5000x, 7500x i 10 000x, jednak na potrzeby przedstawianej pracy dyplomowej zamieszczone zostały tylko w powiększeniu 5000x. Obrazy mikrostruktury ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej Sm^{3+} w podsić A dla różnych stężeń domieszki przedstawiono na rysunku 58.



Rys.58. Obraz mikrostruktury ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej Sm^{3+} w podsić A dla różnych stężeń domieszki.

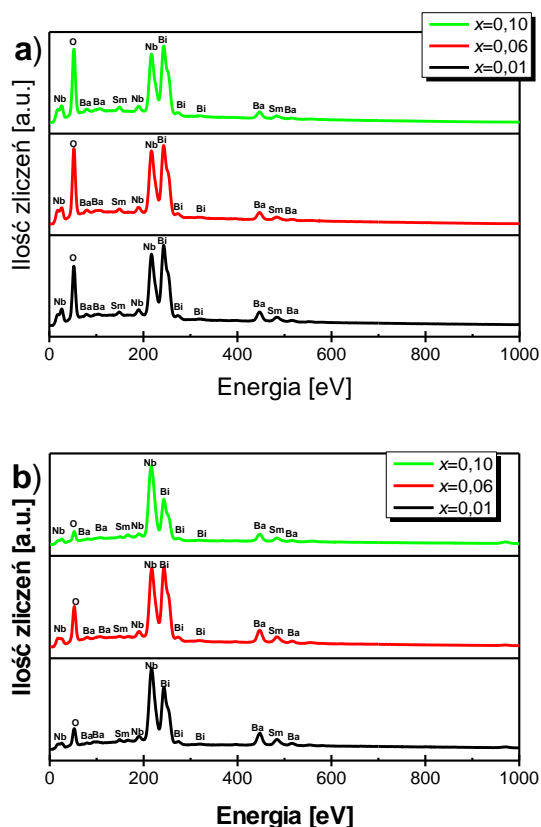
Analiza obrazów SEM ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej w podsić A jonami samaru pozwoliła zauważyć, że wzrost stężenia domieszki (Sm^{3+}) korzystnie wpływa na mikrostrukturę badanego materiału. Staje się ona bardziej drobnoziarnista, homogeniczna, a liczba lepiej wykształconych ziaren wzrasta. Widoczne kanciaste kształty ulegają zaokrągleniu wraz ze zwiększającą się koncentracją domieszki samaru w materiale. Dodatkowo trzeci wymiar (grubość ziaren) jest znacznie mniejszy od pozostałych dwóch, co jest cechą charakterystyczną struktury Aurivilliusa i wiąże się z faktem, że siła wymuszająca wzrost krystalitów wzdłuż osi c, prostopadłej do powierzchni płytki, jest znacznie mniejsza od sił działających wzdłuż osi a i b [117]. Podobną relację pomiędzy wzrostem stężenia modyfikatora, a wymiarami i kształtem ziaren zaobserwowano w przypadku domieszkowania materiału jonami Sm^{3+} w warstwy bizmutowo - tlenowe (rys.59), co z kolei stanowi potwierdzenie wyników badań opublikowanych przez *B. R. Kannani i B. Harihara Venkataraman*, którzy domieszkowali badany materiał jonami samaru w warstwy $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ [75].



Rys.59. Obraz SEM ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej Sm^{3+} w warstwy bizmutowo tlenowe $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ dla różnych stężeń domieszki.

6.1.4. Analiza składu chemicznego w mikroobszarach (EDS)

Podczas wykonywania obrazów mikrostruktury, wykonano również analizę składu chemicznego w mikroobszarach badanych próbek przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego (EDS). Wykonana punktowa analiza pozwoliła określić punktowo skład jakościowy i ilościowy pierwiastków chemicznych tworzących badany materiał. Przykładowe widma EDS ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} przedstawiono na rysunku 60.



Rys.60. Widmo EDS ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} w: a) podsieć A i b) warstwy bizmutowo – tlenowe.

Analiza ilościowa składu chemicznego przebiegała w 50 losowo wybranych mikroobszarach każdego z rozpatrywanych materiałów ceramicznych i miała na celu określenie stopnia odchylenia rzeczywistej zawartości pierwiastków od założonej stechiometrii teoretycznej. Następnie obliczono wartości średnie. Rozrzut pomiędzy średnimi procentowymi zawartościami poszczególnych składników omawianych związków, a założoną stechiometrią teoretyczną jest niewielki i mieści się w granicach błędów stosowanej metody (tabela 10 i 11).

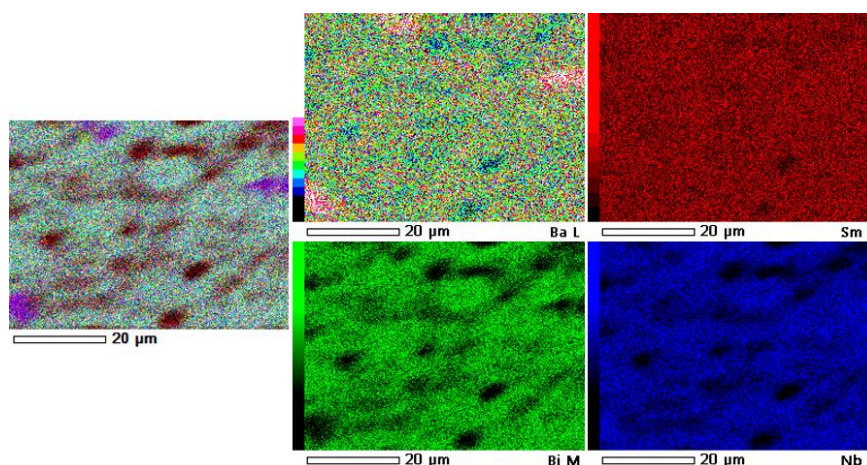
Tab.10. Teoretyczne i eksperymentalne zestawienie zawartości substratów budujących ceramikę $Ba_{1-x}Sm_xBi_2Nb_2O_{9+x/2}$ w przeliczeniu na tlenki.

x	Teoretyczna zawartość substratów [%]				Zawartość substratów z EDS [%]			
	BaO	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Sm ₂ O ₃	BaO	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Sm ₂ O ₃
0,01	22	52,6	30	0,2	22,5	46,7	30,6	0,2
0,02	21,8	52,6	30	0,4	19,9	50,7	29	0,4
0,04	21,4	52,6	30	0,8	19	50,1	30,1	0,8
0,06	20,9	52,7	30	1,2	19,4	52,4	27,0	1,1
0,08	20,5	52,5	30	1,6	18,1	51,4	28,9	1,5
0,10	20	52,5	30	2	17,8	51,4	28,9	1,9

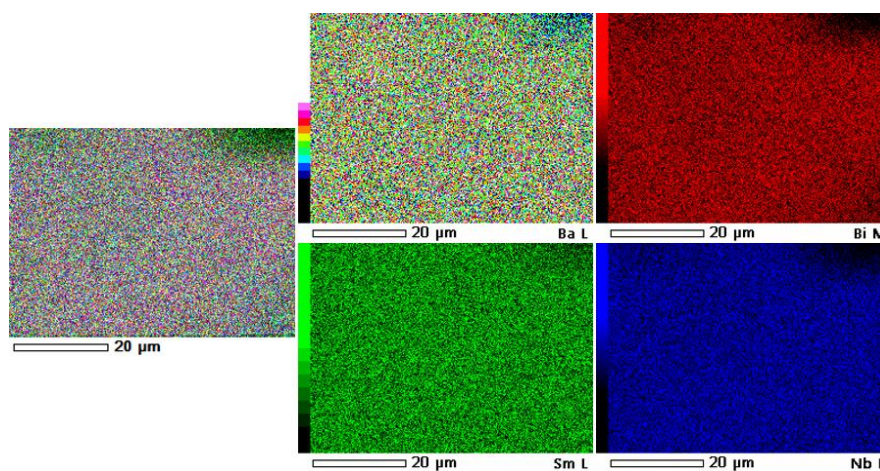
Tab.11. Teoretyczne i eksperymentalne zestawienie zawartości substratów budujących ceramikę $BaBi_{2-x}Sm_xNb_2O_9$ w przeliczeniu na tlenki.

x	Teoretyczna zawartość substratów [%]				Zawartość substratów z EDS [%]			
	BaO	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Sm ₂ O ₃	BaO	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Sm ₂ O ₃
0,01	22,3	52,4	30,1	0,2	21,1	49,9	28,8	0,2
0,02	22,3	52,2	30,1	0,4	20	50,6	29,1	0,3
0,04	22,4	51,7	30,1	0,8	21	50,4	27,8	0,8
0,06	22,4	51,3	30,2	1,2	23,2	46,9	28,9	1,1
0,08	22,4	50,8	30,2	1,6	21,7	45,8	31,1	1,4
0,10	22,4	50,3	30,2	2,0	17,6	50,5	29,7	2,1

Przełamy próbek zostały przebadane również pod kątem jednorodności rozkładu pierwiastków chemicznych tworzących ceramikę. W tym celu wykonano tzw. Mapping, uzyskując mapy rozkładu charakterystycznych pierwiastków dla wszystkich stężeń domieszki. Pomiar ten został wykonany w różnych mikroobszarach próbek. Uzyskane wyniki były zbliżone. Na potrzeby przedstawianej pracy doktorskiej jako przykład, zamieszczony został rozkład dla ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} , dla ułamka molowego $x=0,06$, w: podsieć A (rys.61) i warstwy bizmutowo - tlenowe (rys.62).



Rys.61. Rozkład charakterystycznych pierwiastków ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$ modyfikowanej jonami Sm^{3+} w podsieć A dla stężenia $x=0,02$.



Rys.62. Rozkład charakterystycznych pierwiastków ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami Sm^{3+} w warstwy bizmutowo tlenowe dla stężenia $x=0,02$.

Otrzymane wyniki świadczą o dużym stopniu jednorodności w rozmieszczeniu poszczególnych pierwiastków w badanych materiałach ceramicznych.

6.1.5. Wpływ jonów Sm^{3+} na właściwości mechaniczne ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

Badania ultradźwiękowe są pomocne w wyznaczeniu stałych materiałowych takich jak: współczynnik Poissona μ , moduł Younga E , czy moduł sztywności G , które niosą cenne informacje z aplikacyjnego punktu widzenia. W szczególności ten rodzaj badań właściwości mechanicznych sprawdza się w przypadku materiałów ceramicznych cechujących się wysoką kruchością i odkształcalnością w bardzo małym zakresie stosowanych naprężeń. Pomiar prędkości rozchodzenia poprzecznych i podłużnych fal ultradźwiękowych zostały wykonane dla wszystkich omawianych składów badanej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} zarówno w podsięć A jak i w warstwy bizmutowo tlenowe. Uśrednione wartości prędkości fal poprzecznych i podłużnych, zarówno dla ceramiki niedomieszkowanej, jak i zawierającej jony samaru, zamieszczono w tabeli 12.

Tab.12. Zestawienie wartości prędkości podłużnych i poprzecznych fal ultradźwiękowych w ceramice $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ czystej i domieszkowanej jonami samaru podstawianymi w podsięć A i w warstwy bizmutowo - tlenowe.

Ułamek molowy x	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_{9+x/2}$		$\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$	
	V_L [m/s]	V_T [m/s]	V_L [m/s]	V_T [m/s]
0,00*[56]	3647,7	2187,5	3647,7	2187,5
0,01	3954	2149,3	4042,2	2647,2
0,02	3638,3	2321,6	4383,6	2585,2
0,04	3727,6	2584,3	4572,4	2569,0
0,06	4324,8	2600,6	4527,8	2579,3
0,08	4470,8	2570,4	4585,4	2582,6
0,10	4529,1	2567,5	4539,2	2569,2

Pomiary zostały wykonane w dwóch kierunkach: równoległym i prostopadłym do kierunku prasowania próbki podczas procesu technologicznego. Otrzymane wyniki różnią się nieznacznie. W celu obliczenia anizotropii A posłużono się wzorem (18).

$$A = 100 \cdot (V_T - V_L) \cdot V_T \quad (18)$$

gdzie:

V_T - prędkość rozchodzenia się fal podłużnych,

V_L - prędkość rozchodzenia się fal poprzecznych.

Wyznaczona anizotropia jest rzędu 3%. Do dalszych obliczeń wzięto więc uśrednione wartości prędkości rozchodzenia się fali podłużnej i fali poprzecznej, które zebrano w tabeli 13. Znajomość tych wielkości pozwoliła wyznaczyć następujące stałe materiałowe: moduł

Younga (E), moduł sztywności (G) oraz współczynnik Poissona (μ), w oparciu o wzory i warunki opisane w rozdziale drugim niniejszej pracy.

Dane zaprezentowane w tabeli świadczą o znacznym wzroście wartości zarówno prędkości rozchodzenia się fal podłużnych, jak i poprzecznych, co świadczy o słabnym zakłócaniu rozchodzenia się fal dźwiękowych w materiale. Fakt ten można powiązać z obniżeniem zdefektowania wywołanym modyfikacją materiału bazowego jonami samaru. Wyznaczone wartości prędkości rozchodzenia się podłużnych i poprzecznych fal ultradźwiękowych w badanych materiałach ceramicznych pozwoliły wyznaczyć moduł Younga, moduł sztywności, a także współczynnik Poissona. Zestawienie właściwości mechanicznych ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} w podsić A i w warstwy bizmutowo tlenowe prezentują tabele 13 - 14.

Tab.13. Zestawienie właściwości mechanicznych ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} w podsić A.

x (Sm)	Współczynnik Poissona, μ	Moduł Younga, E [GPa]	Moduł Sztywności, G [GPa]
0,00	0,219	76,07	31,20
0,01	0,161	114,86	49,45
0,02	0,157	79,28	34,27
0,04	0,037	95,72	46,14
0,06	0,262	125,96	49,90
0,08	0,253	117,80	47,00
0,10	0,263	125,29	49,59

Tab.14. Zestawienie właściwości mechanicznych ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} w warstwy $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$.

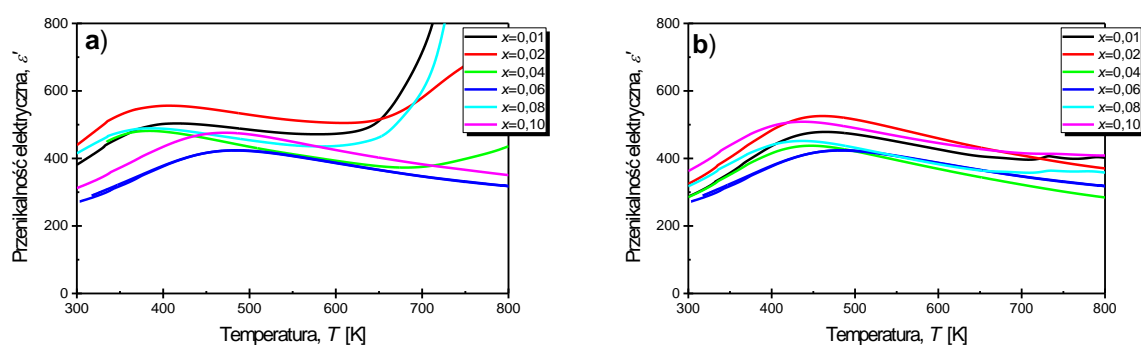
x (Sm)	Współczynnik Poissona, μ	Moduł Younga, E [GPa]	Moduł Sztywności, G [GPa]
0,01	0,131	117,84	52,12
0,02	0,233	119,51	48,45
0,04	0,269	119,06	46,90
0,06	0,229	127,71	51,94
0,08	0,268	123,35	48,65
0,10	0,264	114,23	45,18

Analiza uzyskanych danych wskazuje na pewne podobieństwa w zachowaniu materiałów modyfikowanych oboma dyskutowanymi sposobami. Domieszka samaru nawet w małym stężeniu powoduje poprawę własności mechanicznych w porównaniu do materiału bazowego. Fakt ten można tłumaczyć w następujący sposób: zwiększenie stężenia jonów domieszki Sm^{3+} powoduje zmniejszanie się wymiarów ziaren, a taka mikrostruktura lepiej „znosi” odkształcenia.

6.1.6. Właściwości dielektryczne ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami Sm^{3+}

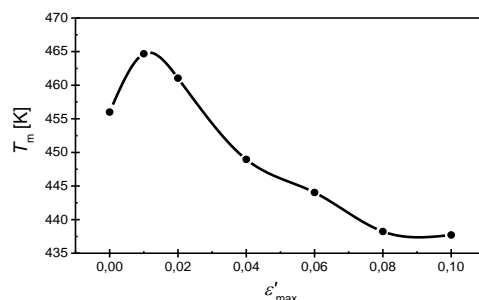
6.1.6.1. Przenikalność elektryczna

Badania właściwości dielektrycznych przeprowadzono przy użyciu układu pomiarowego, którego schemat zaprezentowano na rysunku 48, w rozdziale 4.4 niniejszej pracy. Rysunek 63 ilustruje temperaturowe charakterystyki części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ceramiki BBN domieszkowanej jonami samaru podstawianymi w podsięć A (rys.63a) oraz w warstwy bizmutowo tlenowe (rys.63b).



Rys.63. Temperaturowa zależność części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Sm^{3+} w a) podsięć A i b) warstwy bizmutowo tlenowe, dla różnych stężeń w polu pomiarowym o częstotliwości $f=100\text{kHz}$.

Już pobieżna analiza zaprezentowanych krzywych opisujących zależność $\epsilon'(T)$ dla ceramiki BBN ze zmodyfikowaną podsięcią A wskazuje, że wartość przenikalności elektrycznej osiągnięta dla poszczególnych stężeń jonów samaru znacznie przekracza wartość osiągniętą dla próbki referencyjnej, która wynosi $\epsilon'=406,5$. Zauważony trend można wytłumaczyć w oparciu o znaczące różnice w promieniach jonowych baru i samaru. W przypadku domieszkowania w podsięć A struktury pseudoperowskitowej jony samaru zastępują dużo większe jony baru - przy braku procesu kurczenia się, w komórce elementarnej pojawia się dodatkowa przestrzeń - co prowadzi do wzrostu polaryzowalności [118-119], a to z kolei skutkuje wzrostem wartości przenikalności elektrycznej. Omawiana domieszka wpływa również na wartość temperatury występowania maksimum przenikalności elektrycznej T_m . Dla najniższych rozpatrywanych ułamków molowych $x=0,01$ i $x=0,02$ obserwuje się nieznaczne przesunięcie wspomnianej temperatury ku wyższym wartościom, by dla kolejnych stężeń obserwować jej gwałtowny spadek (rys.64).



Rys.64. Zależność temperatury T_m wyznaczonej z pomiaru $\epsilon'(T)$ od ułamka molowego domieszki samaru – w przypadku modyfikacji podsieci A.

Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku modyfikacji podsieci A jonami lantanu, gdzie domieszka cechowała się również mniejszym promieniem jonowym [120].

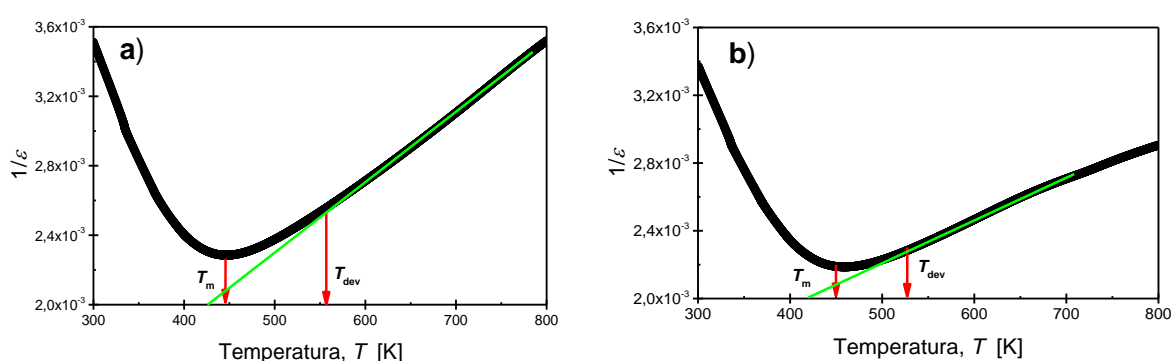
W przypadku domieszkowania jonami samaru warstw bizmutowo tlenowych wartość maksymalna przenikalności elektrycznej początkowo rośnie - dla dwóch najmniejszych stężeń, a następnie opada znacznie poniżej wartości odnotowanej dla próbki referencyjnej (tabela 15). Odnotowane zachowanie pokrywa się z wynikami uzyskanymi przez autorów pracy [104]. Takie zjawisko można również wytłumaczyć różnicami w promieniach jonowych - jednak tym razem promień jonowy podstawnika, a więc jonu samaru, jest o około 25% większy od promienia jonowego bizmutu. Takie różnice w promieniach jonowych pierwiastków powodują powstanie naprężeń rozciągających w warstwach $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Naprężenia te generują naprężenia ściskające w warstwach pseudoperowskitowych i zmniejszają zniekształcenia oktaedrów NbO_5 . Fakt ten wg. autorów pracy [104] przekłada się na zmniejszenie wartości maksymalnej przenikalności elektrycznej i obniżenie temperatury jej występowania. Podobne zależności temperatury T_m i maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej odnotowano dla materiałów ceramicznych $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanych jonami ceru lub gadolinu w warstwach bizmutowo tlenowymi [121].

Tab.15. Zmiany maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej i temperatury T_m wywołane modyfikacją jonami samaru warstw bizmutowo tlenowych ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

x (Sm)	T_m [K] (100 [kHz])	ϵ_{\max}
0,00	456,0	406,5
0,01	452,5	449,5
0,02	459,2	457,3
0,04	449,8	384,8
0,06	436,7	399,9
0,08	413,5	365,2
0,10	434,7	402,3

Analizując kształt maksimum temperaturowych charakterystyk części rzeczywistej przenikalności elektrycznej, można zauważyć ich silne poszerzenie, co jest cechą charakterystyczną ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ wskazującą na rozmycie przejścia fazowego - fakt ten był dyskutowany szeroko w pracach [4, 35, 108-109] i opisany jest w części pierwszej niniejszej pracy. Efekt rozmycia występuje w materiałach o wysokim zdefektowaniu sieci krystalicznej, gdzie mogą znajdować się lokalne ładunki, sprzyjające tworzeniu się przypadkowo rozłożonym polom elektrostatycznym [4, 60-61]. Jak już wspomniano w rozdziale 2.2, silne rozmycie przejścia fazowego rzutuje na niemożność stosowania klasycznego prawa Curie - Weissa w szerokim zakresie temperaturowym powyżej temperatury T_m , aż do temperatury odchylenia T_{dev} [35]. Korzystając z prac [35, 54] do opisu zależności $1/\varepsilon(T)$ w dyskutowanym zakresie temperatury użyto zmodyfikowanego prawa Curie - Weissa, które szerzej opisano w rozdziale 2.2 niniejszej pracy.

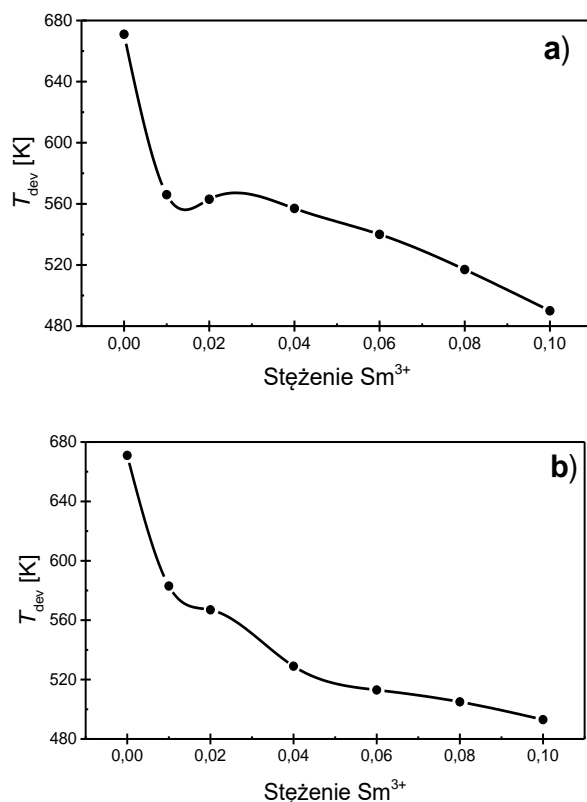
Przykładową zależność odwrotności składowej rzeczywistej przenikalności elektrycznej od temperatury zarejestrowaną w polu pomiarowym o częstotliwości $f=100\text{kHz}$ dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami samaru w ilości $x=0,04$ przedstawiono na rysunku 65.



Rys.65. Zależność temperaturowa odwrotności rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej wyznaczona dla procesu chłodzenia, w polu pomiarowym o częstotliwości $f=100\text{kHz}$, dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ze zmodyfikowaną jonami samaru a) podsiecią A oraz b) warstwami bizmutowo-tlenowymi.

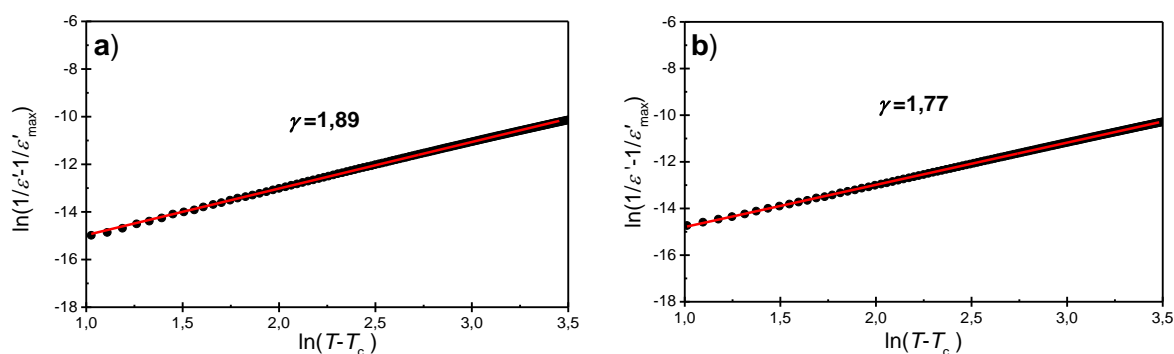
Na podstawie zależności $1/\varepsilon(T)$ wyznaczono przybliżone wartości temperatury T_{dev} . W przypadku obu sposobów modyfikacji wzrost stężenia modyfikatora powoduje przesunięcie dyskutowanej temperatury ku niższym wartościom (rys.66), co wiąże się ze znacznym zawężeniem przedziału temperatury T_m-T_{dev} , w którym uzasadniona jest stosowalność zmodyfikowanego prawa Curie - Weissa (od $T=215\text{K}$ dla ceramiki referencyjnej do $T=52\text{K}$

i $T=58\text{K}$ odpowiednio dla ceramiki zawierającej $x=0,10$ domieszki podstawianej w podsieć A i warstwy bizmutowo tlenowe).



Rys.66. Zależność temperatury T_{dev} (począwszy od której stosowane jest klasyczne prawo Curie - Weissa) od stężenia domieszki samaru wprowadzonej w: a) podsieć A i b) warstwy bizmutowo - tlenowe.

Dopasowanie danych eksperymentalnych do wzoru (2) pozwoliło wyznaczyć wartość współczynnika rozmycia γ (tabela 16). Przykład takiego dopasowania został przedstawiony na rysunku 67.



Rys.67. Wykres zależności $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon'_{\text{max}})$ w funkcji $\ln(T - T_m)$ dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej samarem w ilości $x=0,04$ modyfikującym a) podsieć A i b) warstwy bizmutowo tlenowe struktury Aurivilliusa.

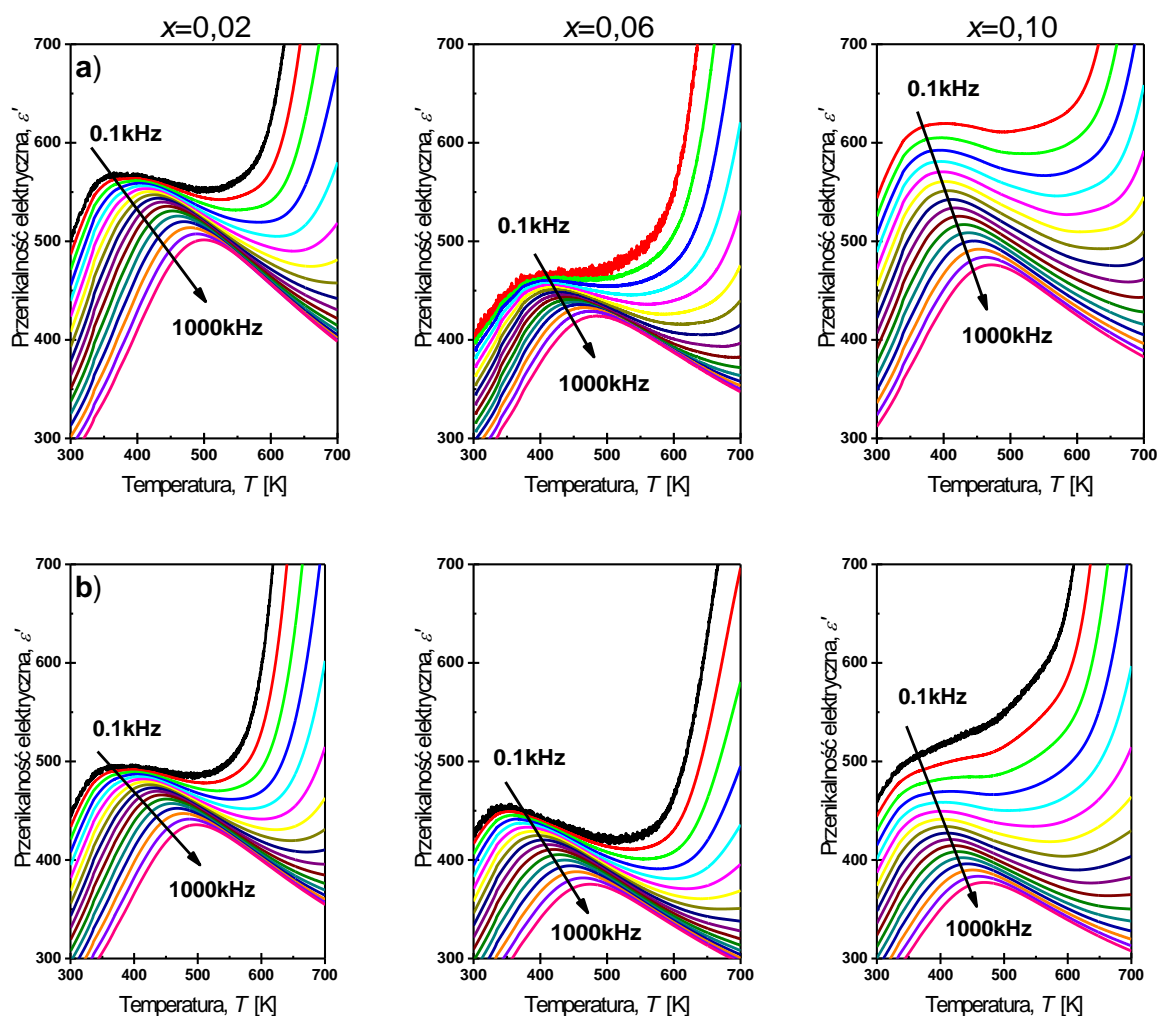
Tab.16. Parametr rozmycia ceramiki domieszkowanej jonami samaru podstawianymi w podsieć A struktury pseudoperowskitowej i warstwy bizmutowo-tlenowe ceramiki BaBi₂Nb₂O₉.

x (Sm)	Ba _{1-x} Sm _x Bi ₂ Nb ₂ O _{9+x/2}	BaBi _{2-x} Sm _x Nb ₂ O ₉
	Γ	
0,00*[70]	1,45	1,45
0,01	1,85	1,54
0,02	1,89	1,78
0,04	1,89	1,77
0,06	1,82	1,88
0,08	1,93	1,89
0,10	1,91	1,90

W przypadku podstawienia jonów samaru w podsieć A struktury Aurivilliusa gwałtowny skok parametru porządku następuje już przy niewielkim stężeniu domieszki ($x=0,01$), natomiast w przypadku podstawienia w struktury bizmutowo - tlenowe wartość parametru wzrasta stopniowo. Dla obu sposobów modyfikacji, dla największego rozpatrywanego stężenia, wartości współczynnika γ są porównywalne. Fakt ten można tłumaczyć w następujący sposób: w materiałach ceramicznych o strukturze perowskitopodobnej krystalograficznie równoważne pozycje zajmowane są przez różne pierwiastki. Ich statystyczny rozkład wpływa na pojawienie się stanu pewnego nieuporządkowania, które prowadzi do lokalnego łamania symetrii i pojawienia się naprężeń mechanicznych. Wprowadzenie kolejnego rodzaju jonu - jonu samaru - spowodowało wzrost stopnia nieuporządkowania struktury oraz generację dodatkowych naprężeń mechanicznych, co w efekcie powiększyło stopień nieuporządkowania i doprowadziło do zwiększenia parametru rozmycia γ .

Wyjściowy materiał ceramiczny cechuje się silnie rozwiniętymi właściwościami relaksorowymi przekładającymi się między innymi na zmniejszenie maksymalnej wartości części rzeczywistej przenikalności elektrycznej przy zwiększeniu częstotliwości pola pomiarowego. Wzrost tej częstotliwości powoduje równoczesne przesunięcie temperatury T_m ku wyższym wartościom. Dodatkowo maksimum części urojonej ϵ'' przenikalności dielektrycznej zwiększa się ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego, a odpowiadająca mu temperatura również ulega przesunięciu ku wyższym wartościom. Zwiększające się wartości parametru rozmycia wskazują na wzrost nieuporządkowania sieci krystalicznej, co może wiązać się z nasileniem cech typowych dla ferroelektrycznych relaksorów. W celu potwierdzenia tych przypuszczeń kolejnym krokiem w badaniach było wyznaczenie temperaturowych charakterystyk części rzeczywistej przenikalności elektrycznej w zależności

od częstotliwości pola pomiarowego. Przykładowe zależności dla materiałów ceramicznych BBN ze zmodyfikowaną jonami samaru podsiecią A i warstwami bizmutowo - tlenowymi zostały zamieszczone na rysunku 68.



Rys.68. Temperaturowa zależność części rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami samaru w: a) podsieć A i b) warstwy bizmutowo - tlenowe.

Krzywe obrazujące zależności temperaturowe części rzeczywistej przenikalności elektrycznej zmierzone dla wzrastających częstotliwości pola pomiarowego przyjmują zbliżone kształty, przy czym uwidacznia się silna dyspersja częstotliwościowa charakterystyczna dla ferroelektrycznych relaksorów. Obserwowane rozmyte maksimum obniża się wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego, a temperatura jego występowania przesuwa się ku wyższym wartościom. Powszechnie uznaną miarą dyspersji częstotliwościowej przenikalności elektrycznej i temperatury T_m są $\Delta\epsilon_{\max}$ i ΔT_m zdefiniowane w następujący sposób:

$$\Delta\varepsilon_{max} = \varepsilon_{max1kHz} - \varepsilon_{max1MHz} \quad (19)$$

$$\Delta T_m = T_{m1MHz} - T_{m1kHz} \quad (20)$$

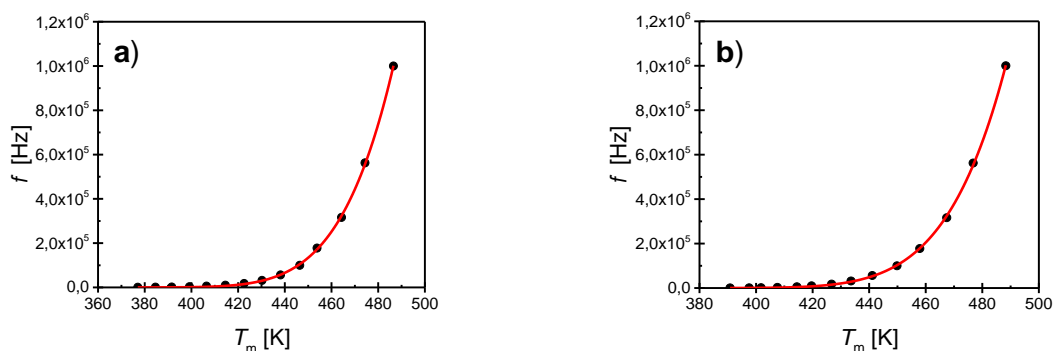
W materiale referencyjnym wielkości te przyjmowały odpowiednio wartości $\Delta\varepsilon_{max}=406.5$ oraz $\Delta T_m=100K$ [122], co znacznie odróżniało je od klasycznych relaksorów takich jak PMN czy PLZT 8/65/35, dla których ΔT_m wynosi odpowiednio $\Delta T_m=20K$ [123] i $\Delta T_m=25K$ [124]. W tabeli 17 zamieszczono wartości omawianych wielkości dla ceramiki BBN zmodyfikowanej jonami samaru.

Tab.17. Zestawienie wartości różnicy temperatury T_m oraz różnicy maksymalnej przenikalności elektrycznej $\Delta\varepsilon$.

x (Sm)	Ba_{1-x}Sm_xBi₂Nb₂O_{9+x/2}		BaSm_xBi_{2-x}Nb₂O₉	
	ΔT_m [K]	$\Delta\varepsilon_{max}$	ΔT_m [K]	$\Delta\varepsilon_{max}$
0,00*[70]	92,59	68,0	92,59	68,0
0,01	94,54	52,4	114,96	80,2
0,02	101,12	58,6	99,70	50,3
0,04	109,87	76,3	98,31	47,9
0,06	75,45	36,2	117,31	66,5
0,08	93,27	66,9	106,01	61,5
0,10	78,02	116,8	64,21	92,4

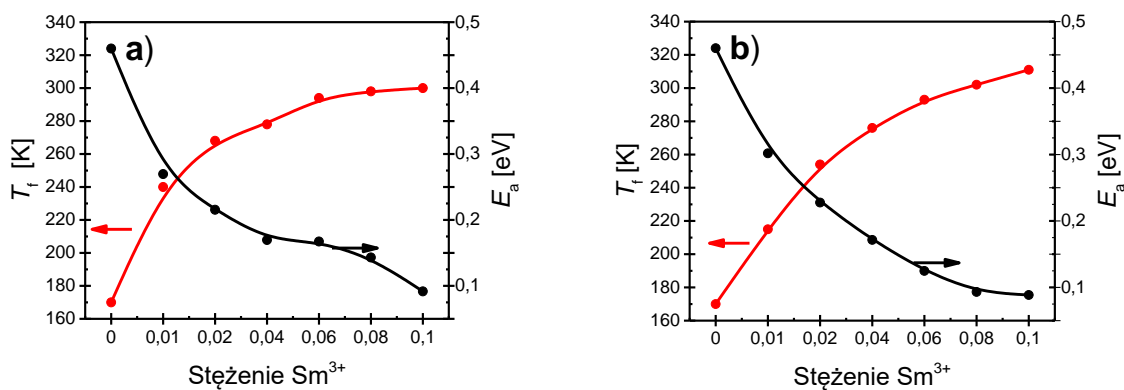
Oba dyskutowane sposoby modyfikacji przy niskich stężeniach jonów samaru powodują wzrost dyspersji temperatury T_m , by następnie ją obniżyć, jednak w przypadku modyfikacji warstw bizmutowo – tlenowych zmiany są znacznie bardziej nieuporządkowane i gwałtowniejsze. Odwrotną tendencję można zauważyć w przypadku zmian stopnia dyspersji maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej. Bardziej uporządkowaną tendencję zniżkową wykazują materiały ceramiczne ze zmodyfikowanymi jonami samaru warstwami bizmutowo – tlenowymi.

W kolejnym etapie analizy wyników pomiarów temperaturowych, zależności przenikalności elektrycznej wyznaczonych dla wybranych częstotliwości pola pomiarowego, wykreślono charakterystyki częstotliwościowe temperatury T_m . Kształty tych charakterystyk były zbliżone, dlatego w niniejszej pracy zamieszczono tylko przykłady takich zależności (rysunek 69).



Rys.69. Przykładowa zależność T_m od częstotliwości pola pomiarowego uzyskana dla ceramiki BBN domieszkowanej samarem w ilości $x=0,04$ podstawianym w: a) podsieć A struktury Aurivilliusa oraz b) warstwy bizmutowo - tlenowe. Czerwoną linią oznaczone zostało dopasowanie do równania Vogela - Fulchera.

Uzyskane zależności bardzo dobrze opisuje równanie Vogela – Fulchera (3). Fakt ten pozwolił na wyznaczenie parametrów związanych z zachowaniem typowym dla ferroelektrycznych relaksorów, a więc temperatury zamrażania T_f , w której fluktuacje rozrastających się obszarów polarnych zanikają, a system wchodzi w tzw. stan szkła polarnego, oraz energii aktywacji E_a związanej z mechanizmem reorientacji momentów dipolowych [68-69]. Wyznaczone wartości, otrzymane dla omawianych materiałów ceramicznych, w funkcji stężenia jonów samaru zaprezentowano na rysunku 70.



Rys.70. Zależność temperatury zamrażania- T_f i energii aktywacji- E_a od koncentracji domieszki samaru podstawianej w: a) podsieć A struktury Aurivilliusa i b) warstwy bizmutowo – tlenowe ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$.

Charakter zmian omawianych wielkości jest niezależny od sposobu podstawienia jonów samaru w sieć krystaliczną ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$. W obu przypadkach wartość energii aktywacji E_a drastycznie spada, a temperatura zamrażania T_f przesuwa się w kierunku wyższych

wartości. Wzrost temperatury T_f przy jednoczesnym obniżeniu temperatury T_{dev} powoduje drastyczne zawężenie obszaru występowania właściwości typowych dla ferroelektrycznych relaksorów wraz ze wzrostem stężenia jonów samaru (tabela 18).

Tab.18. Zmiany parametrów opisujących właściwości ferroelektrycznych relaksorów wywołane wygrzewaniem w powietrzu.

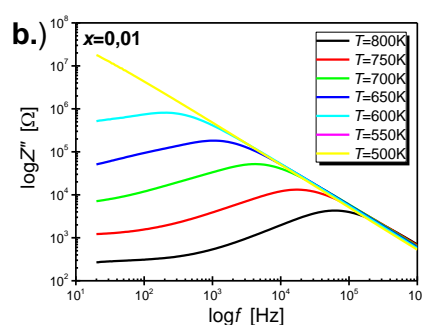
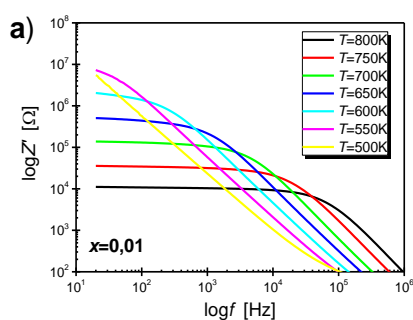
Ułamek molowy	$Ba_{1-x}Sm_xBi_2Nb_2O_{9+x/2}$	$BaSm_xBi_{2-x}Nb_2O_9$
	$T_{dev} - T_f$ [K]	
0,00	501	501
0,01	326	368
0,02	295	313
0,04	279	253
0,06	246	220
0,08	219	203
0,10	190	182

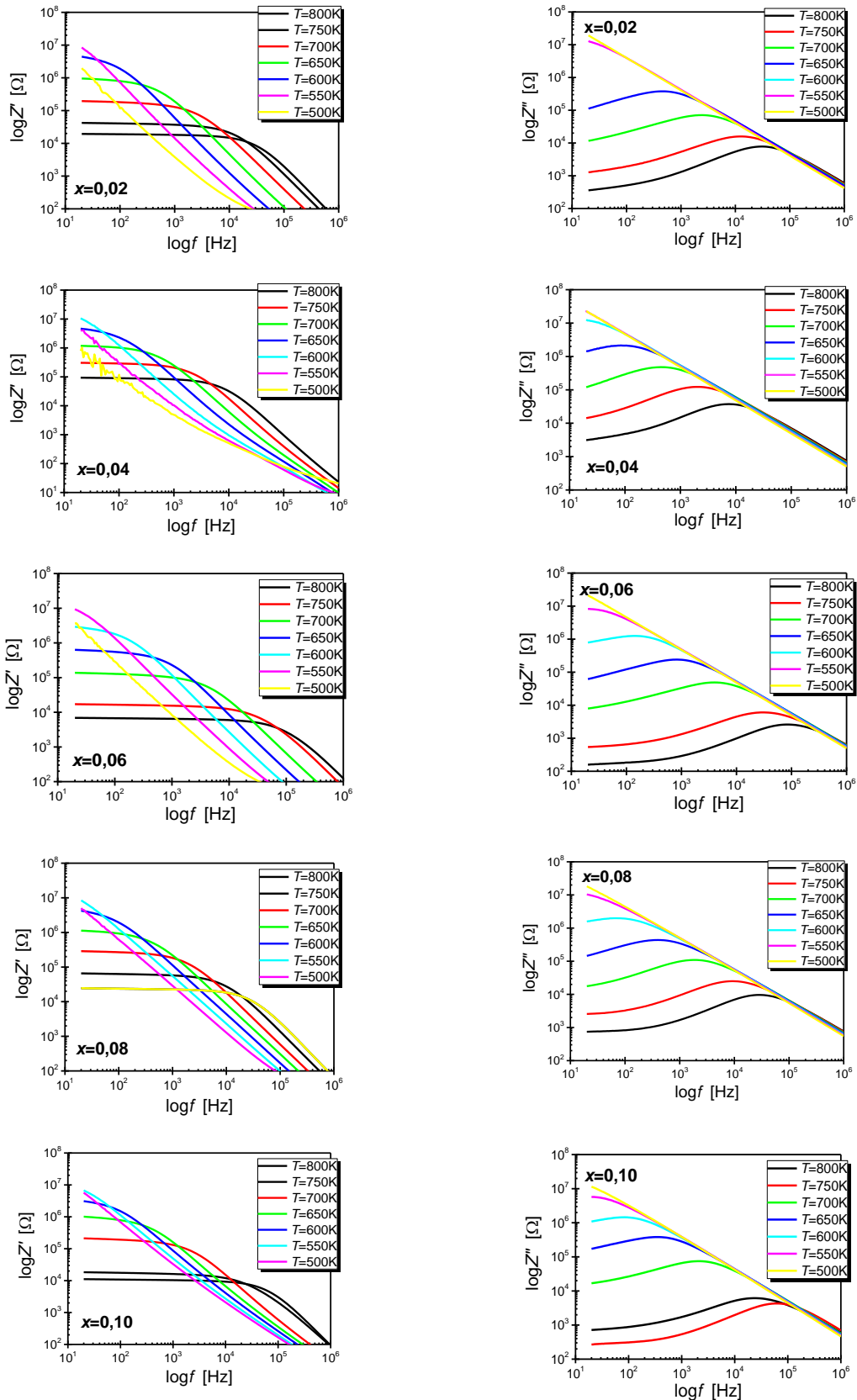
Powyższa analiza pozwoliła stwierdzić, że wzrastające stężenie jonów samaru prowadzi do stopniowego zaniku cech typowych dla ferroelektrycznych relaksorów przy jednoczesnym zawężaniu temperaturowego zakresu ich występowania.

6.1.6.2. Impedancja

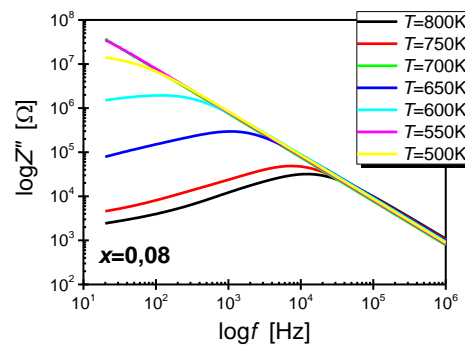
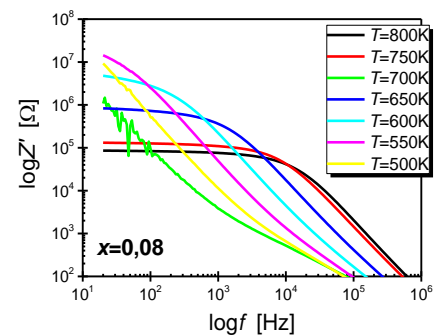
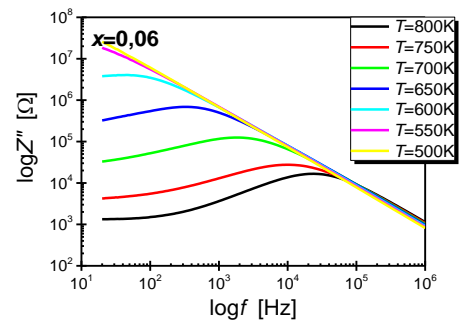
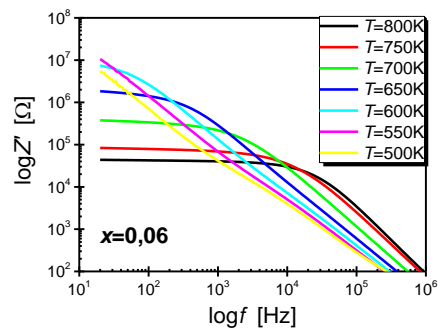
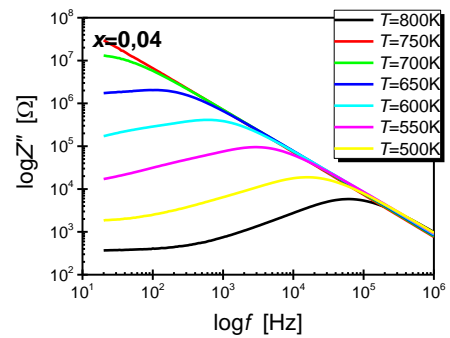
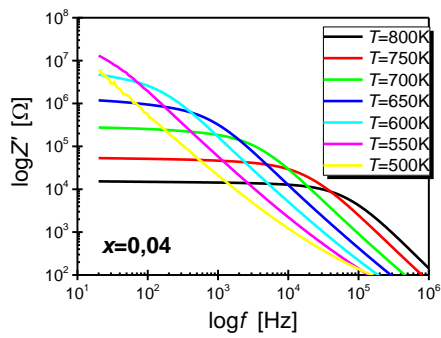
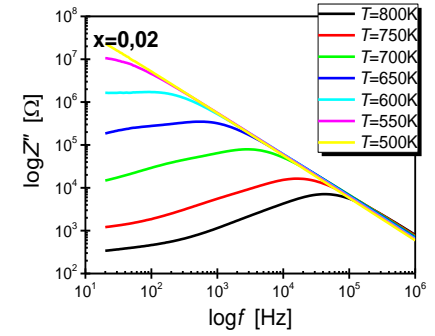
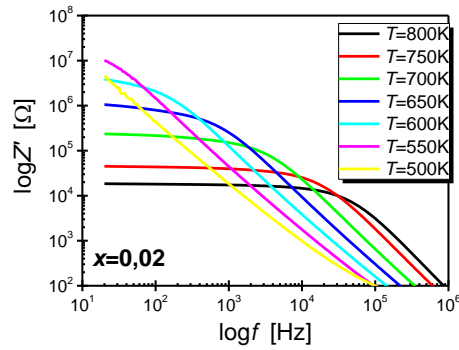
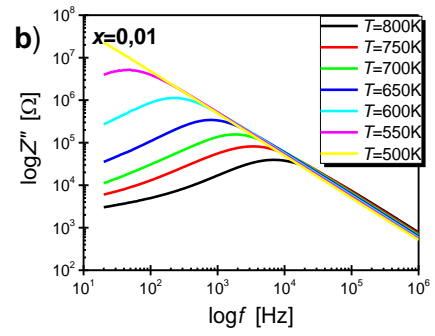
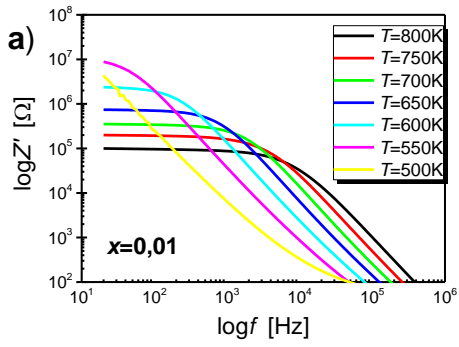
Powszechnie wiadomo, że własności elektryczne ceramiki są złożeniem wkładów poszczególnych elementów mikrostruktury materiału, a także procesów w nich występujących. Transport ładunku może odbywać się za pośrednictwem takich mechanizmów jak: przemieszczenie ładunku, reorientacja dipoli, a także przy udziale tzw. ładunku przestrzennego związanego z niejednorodnością struktury, czyli defektami, zanieczyszczeniami itp. [125, 126]. W obecności przyłożonego przemiennego pola elektrycznego obserwowana jest relaksacja dielektryczna spowodowana szeregiem różnego rodzaju polaryzacji skorelowanych z procesami transportu ładunku. Wzajemne powiązanie między własnościami elektrycznymi i mikrostrukturą materiału ceramicznego można badać eksperymentalnie korzystając z niezwykle wygodnego i potężnego narzędzia, jakim jest, opisana w rozdziale 4.4, spektroskopia impedancyjna. Przeprowadzenie badań impedancyjnych w szerokim zakresie częstotliwości pola pomiarowego pozwala na oddzielenie wkładów poszczególnych regionów elektroaktywnych (ziaren i granic ziarnowych, a także warstw przyelektrodowych) do procesu przewodnictwa charakteryzującego badany materiał. Spektroskopia impedancyjna opisuje procesy elektryczne zachodzące w ceramice po podaniu sygnału AC jako zakłócenia wejściowego.

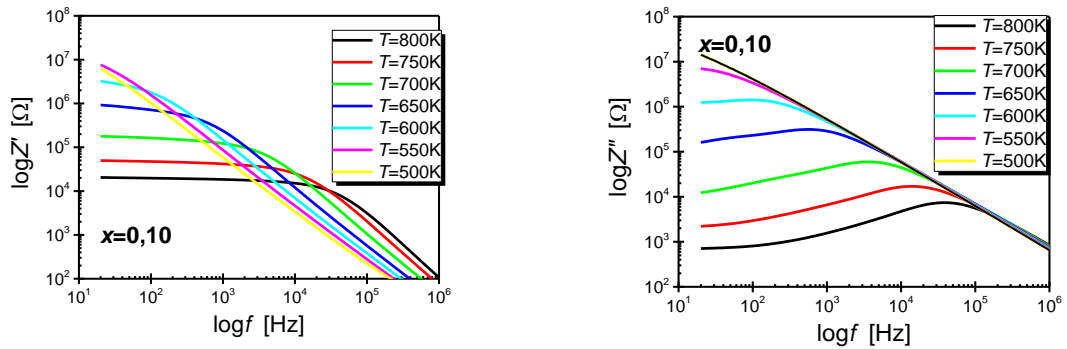
W pierwszym etapie analizy uzyskanych wyników, odpowiedź wyjściową materiału przedstawia się najczęściej w formie wykresów obrazujących zależność części rzeczywistej i urojonej impedancji od częstotliwości sygnału wejściowego. Tego typu wykresy zaprezentowano w częściach a) i b) rysunków 71 i 72, odpowiednio dla próbek z jonami samaru wprowadzonymi w podsięć A jak i warstwy bizmutowo - tlenowe związku $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.





Rys.71. Zależność częstotliwościowa a) rzeczywistej i b) urojonej składowej impedancji ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami samaru podstawianymi w podsić A struktury Aurivilliusa zmierzona w wybranych temperaturach z zakresu $T=500\text{K} - 823\text{K}$.



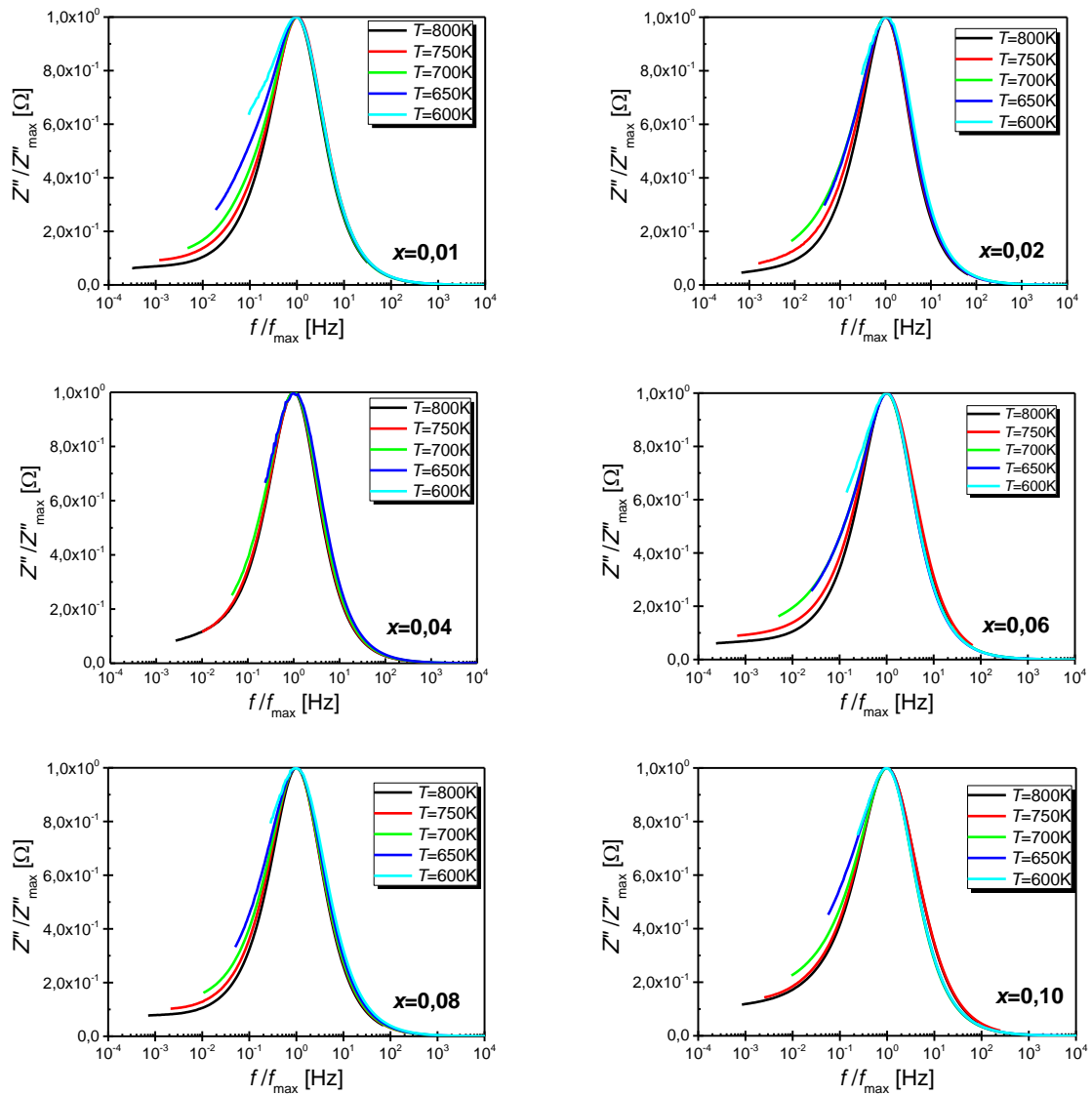


Rys.72. Zależność częstotliwościowa a) rzeczywistej i b) urojonej składowej impedancji ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami samaru podstawianymi w warstwy bizmutowo – tlenowe struktury Aurivilliusa zmierzona w wybranych temperaturach z zakresu $T=500\text{K}–823\text{K}$.

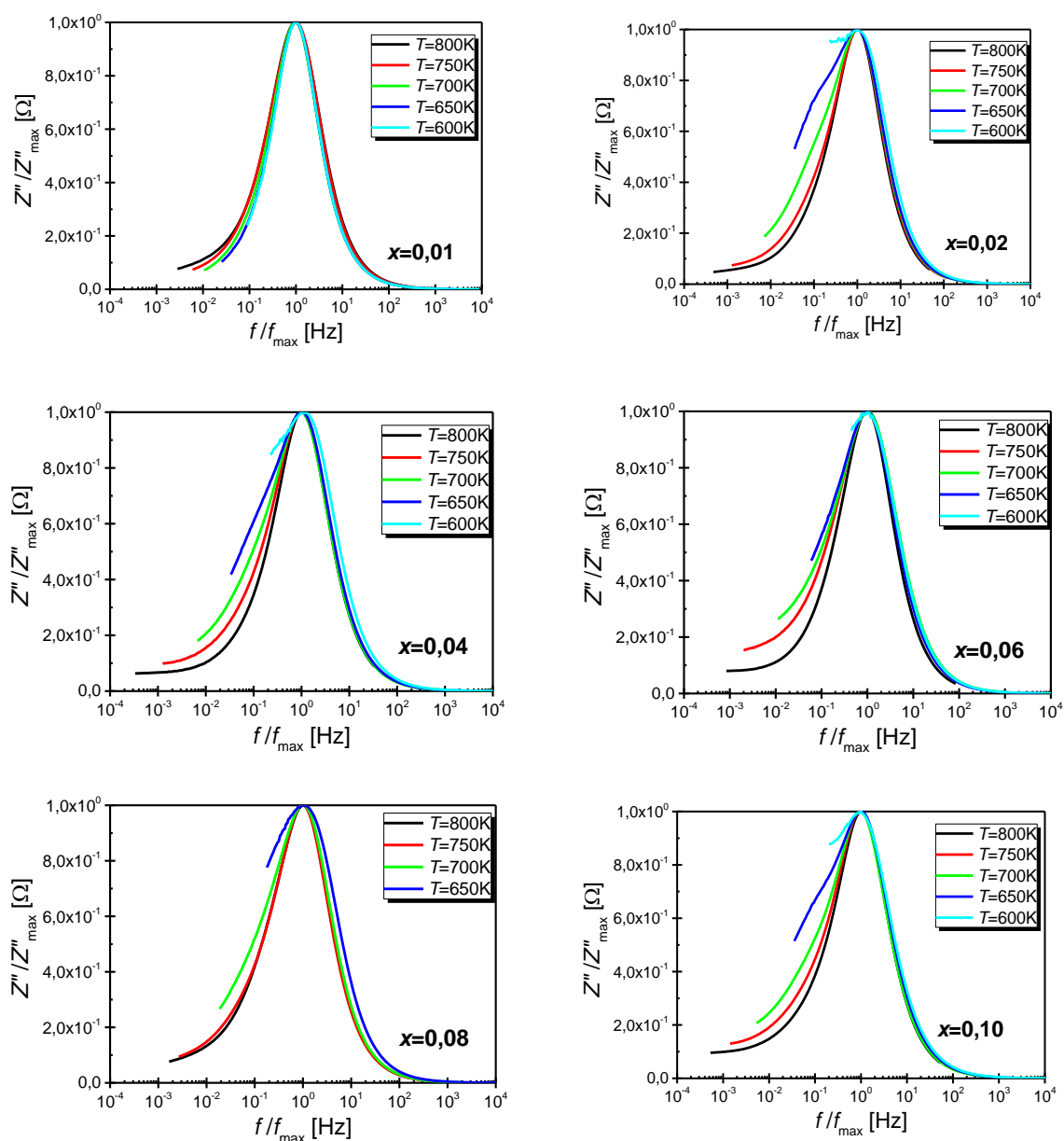
Krzywe opisujące zależność częstotliwościową części rzeczywistej impedancji można podzielić na dwa obszary. Pierwszy z nich, w zakresie niskich częstotliwości, to region, w którym wartość Z' jest praktycznie niezależna od częstotliwości, natomiast drugi obszar to obszar silnej dyspersji Z' . Zależności prezentowane na rysunkach 71 i 72 (część a) wskazują, że w miarę wzrostu temperatury obszar pierwszy silnie rozrasta się kosztem obszaru drugiego. Punkty pomiarowe opisujące zależność $\log Z''$ ($\log f$) układają się w krzywą osiągającą maksimum dla częstotliwości f_{\max} . Położenie tego maksimum na osi częstotliwości jest zależne od temperatury, wraz z jej wzrostem przesuwają się one ku wyższym częstotliwościom. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla materiałów, których mikrostruktura cechuje się występowaniem ziaren i granic ziarnowych. W szczególności, w tym znaczeniu, obszarami aktywnymi są granice ziarnowe, które stają się rezerwuarem ładunku przestrzennego. Szybkość nośników tego ładunku wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, co zmniejsza czas relaksacji ładunków ruchomych i powoduje przesunięcie częstotliwości f_{\max} ku wyższym wartościom. Silną zależność temperaturową wykazuje również wartość maksymalna części urojonej impedancji (Z''_{\max}) – jej zmniejszanie się można powiązać z temperaturowymi zmianami rezystancji materiału (rysunek 71 i 72 część b). Nawet pobieżna analiza zależności $\log Z''(\log f)$ pozwala zauważyć, że szerokość połówkowa krzywych przekracza wartość 1.2 dekady, co świadczy o odstępstwie procesów relaksacyjnych w omawianych materiałach od idealnego Debye'owskiego zachowania [127]. Zachodzi jednak pytanie, czy szerokość połówkowa krzywych $Z''(f)$ jest zależna od temperatury. W celu odpowiedzi na nie należy dokonać normalizacji krzywych. Częstotliwość f_{\max} wylicza się z warunku (21):

$$\frac{dZ''}{df}(f_{\max}) = 0 \quad (21)$$

Na rysunkach 73 i 74 przedstawiono znormalizowane krzywe dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami samaru podstawianymi odpowiednio w podsić A i warstwy tlenowo – bizmutowe.



Rys.73. Znormalizowana część urojona impedancji Z''/Z''_{\max} ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami samaru podstawianymi w miejsce baru, przedstawiona w funkcji znormalizowanej częstotliwości f/f_{\max} .

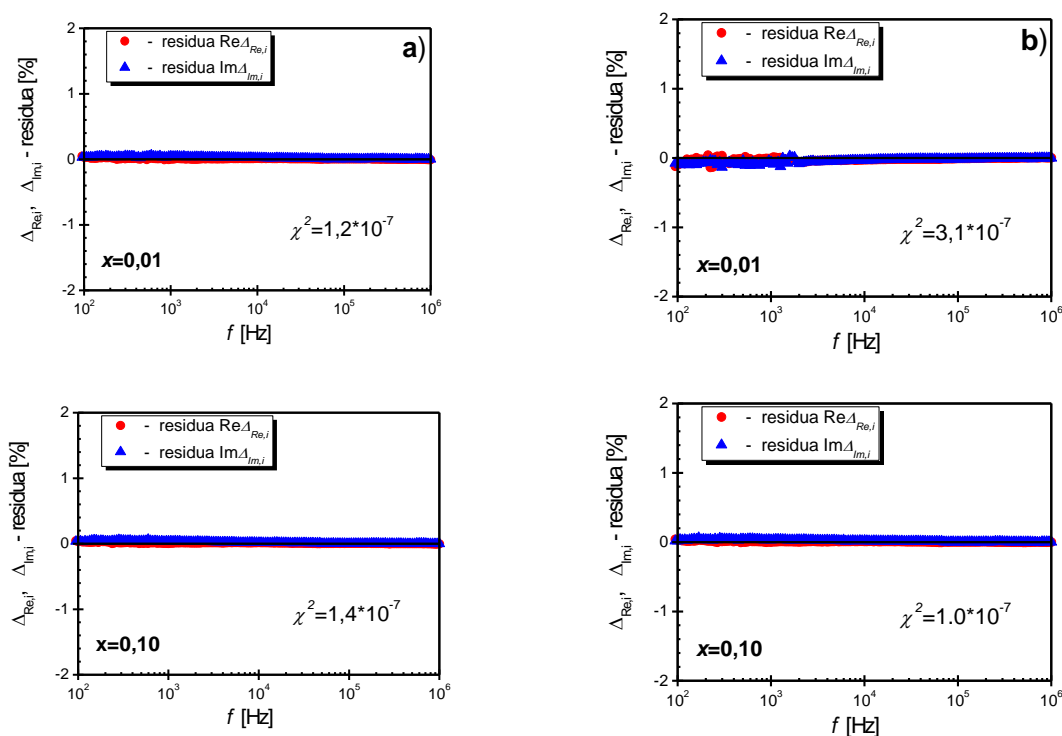


Rys.74. Znormalizowana część urojona impedancji Z''/Z''_{\max} ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami samaru podstawianymi w warstwy bizmutowo tlenowe, przedstawiona w funkcji znormalizowanej częstotliwości f/f_{\max} .

Zaprezentowane krzywe pokrywają się w zakresie częstotliwości powyżej f_{\max} , co wskazuje, że charakter zależności nie ulega zmianie wraz ze zmianami temperatury i zgodnie z przypuszczeniami autorów prac [119] i [120] może być utożsamiany z dużym udziałem wspomnianego już wcześniej ładunku przestrzennego w objętości próbek. Natomiast w zakresie częstotliwości poniżej f_{\max} obserwowana jest silna zależność temperaturowa kształtu krzywych.

Kolejnym etapem analizy danych impedancyjnych jest weryfikacja ich spójności. Punkty pomiarowe charakterystyk prezentowanych na rysunkach 75 i 76 układają się

w gładkie krzywe, jednak całkowita weryfikacja danych jest możliwa dopiero przy użyciu zależności Kramersa – Kroninga (7), szeroko dyskutowanej w rozdziale 4.4. niniejszej pracy. Testowi poddane zostały wszystkie uzyskane dane eksperymentalne, a przykład częstotliwościowych zależności obliczonych residuów został zamieszczony na rysunku 75.

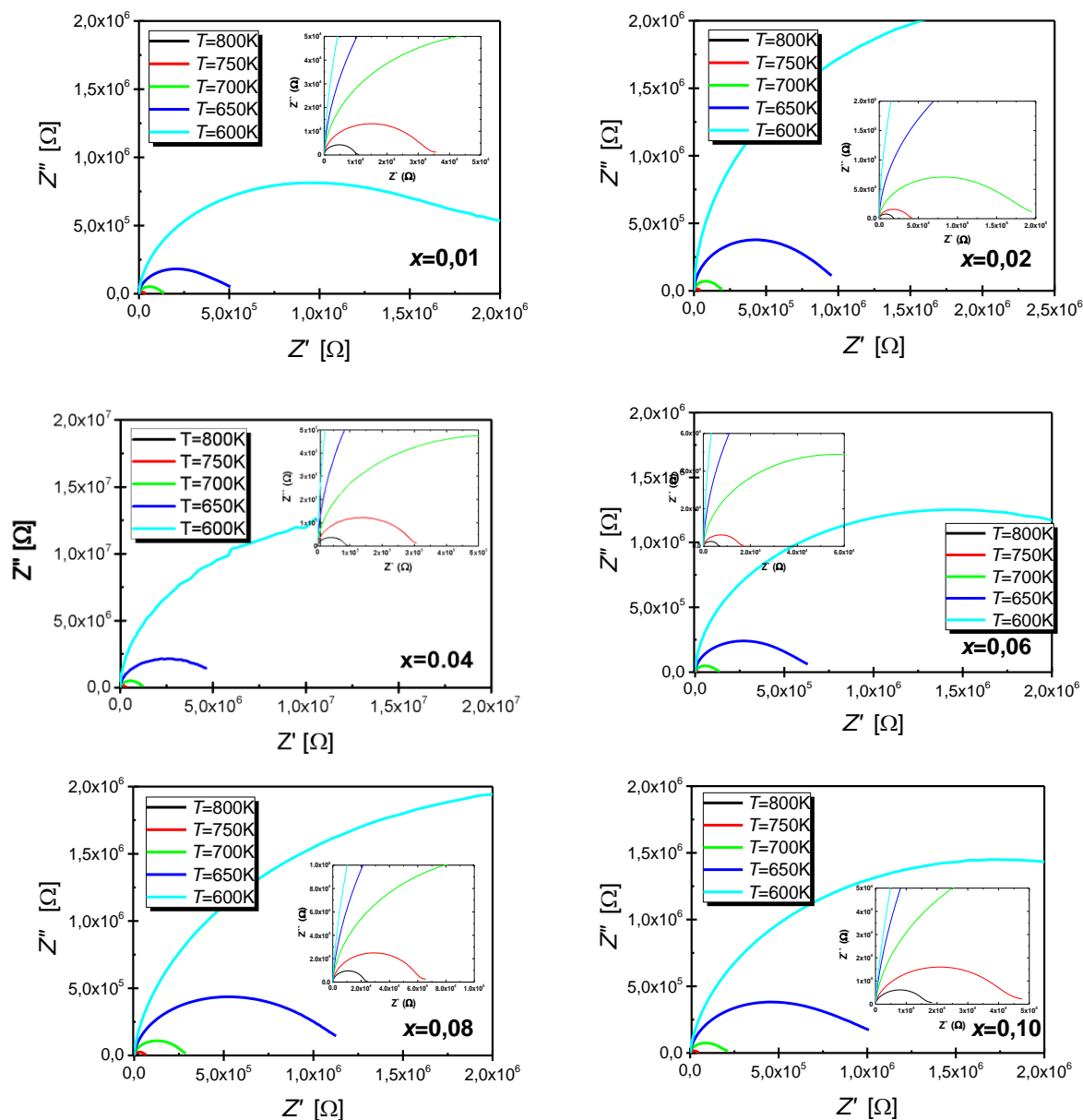


Rys.75. Zależność częstotliwościowa residuów części rzeczywistej i urojonej impedancji ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej samarem a) w podsieć A oraz b) w warstwy tlenowo – bizmutowe dla ułamków molowych $x=0,01$ oraz $x=0,10$.

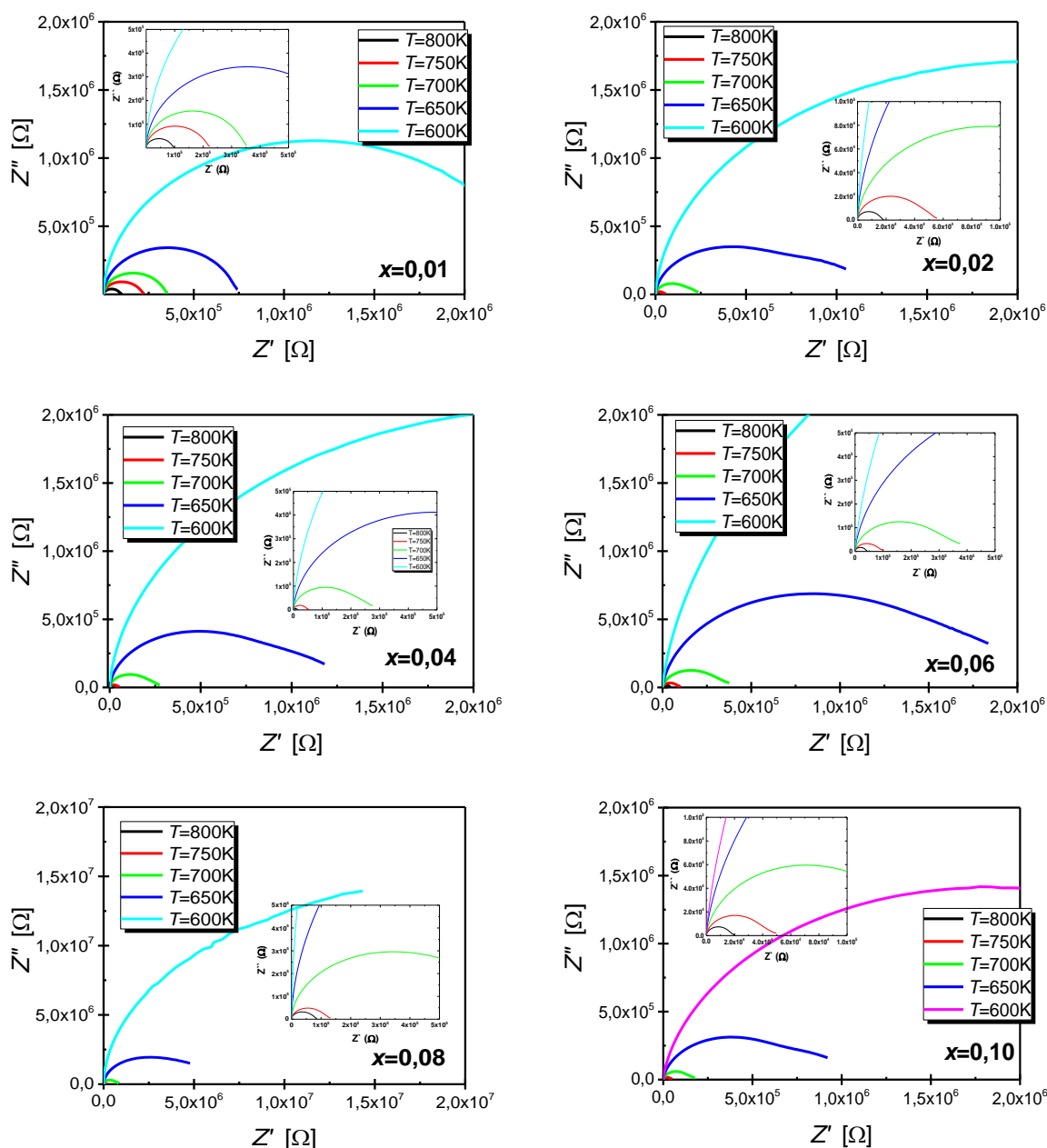
Wartości otrzymanych residuów obu części widma impedancyjnego nie przekroczyły 2%, a wartość χ^2 nie jest większa niż $6 \cdot 10^{-5}$. Dodatkowo należy nadmienić, że zarówno w przypadku krzywych prezentowanych na rysunku 75, jak i w przypadku pozostałych krzywych residua są przypadkowo rozłożone wokół osi częstotliwości – fakt ten stanowi jeszcze jedno potwierdzenie spójności danych i wskazuje na sensowności dalszej ich analizy.

Kolejnym krokiem na drodze do wyznaczenia modelu opisującego zjawiska fizykochemiczne kształtujące właściwości elektryczne badanego materiału chemicznego jest wykreślenie zależności Nyquist’a, które wydają się być najwygodniejszą reprezentacją wyników, pozwalającą w połączeniu z przedstawioną powyżej analizą, na odpowiedni dobór elektrycznego modelu zastępczego. Na kolejnych wykresach (rysunki 76 i 77) przedstawiono zależności $Z''(Z')$ uzyskane w wybranych temperaturach dla ceramiki BBN domieszkowanej

jonami samaru odpowiednio w podsięć A bloków perowskitowych oraz w warstwy bizmutowo – tlenowe.



Rys.76. Wykresy zależność urojonej części impedancji (Z'') od jej części rzeczywistej (Z') dla ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ z modyfikowaną samarem podsięcią A. Wykresy zostały wykonane dla kilku wybranych temperatur z zakresu $T=600-800\text{K}$.



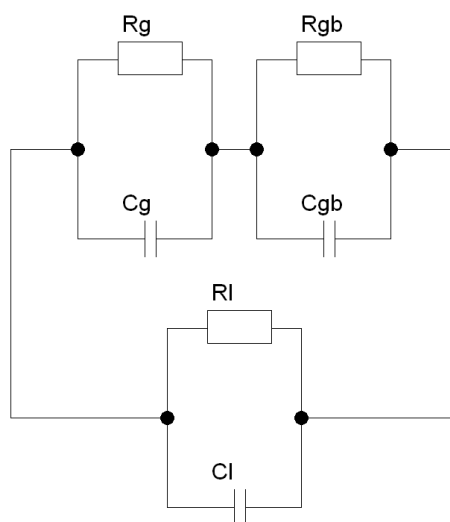
Rys.77. Wykresy zależności urojonej części impedancji (Z'') od jej części rzeczywistej (Z') dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ z modyfikowanymi samarem warstwami bizmutowo – tlenowymi. Wykresy zostały wykonane dla kilku wybranych temperatur z zakresu $T=600\text{--}800\text{K}$.

W obu diskutowanych przypadkach podstawienia jonów samaru, prezentowane zależności mają charakter zdeformowanych, jednak symetrycznych okręgów, których środki są położone poniżej osi reprezentującej część rzeczywistą impedancji. Kąt pomiędzy styczną do krzywej $Z''(Z')$ dla częstotliwości $f \rightarrow \infty$, a osią rzeczywistą wynosi 90° , co jest charakterystyczne dla odpowiedzi typu Debye'a [127]. Natomiast w zakresie niskich częstotliwości ($f \rightarrow 0$) styczne do okręgów tworzą kąt mniejszy od 90° . Ponadto wartość tego

kąta jest dodatkowo zależna od temperatury. Opisane powyżej fakty sugerują, że zaprezentowane zależności są wynikiem nałożenia dwóch półokręgów stanowiących odpowiedź od dwóch komponentów mikrostruktury: ziaren i granic ziarnowych [4, 128]. W materiałach charakteryzujących się tego typu kształtem zależności Nyquista w przewodnictwie elektrycznym uczestniczą zarówno ziarna jak i ich granice. Kolejnym problemem w analizie danych eksperymentalnych jest dobór odpowiedniego obwodu zastępczego. Należy jednak pamiętać, że do posiadanych wyników pomiarowych można dopasować kilka obwodów, które, mimo że z dużą precyzją opisują zbiór punktów eksperymentalnych, to jednak nie posiadają interpretacji fizycznej. Tak więc znalezienie odpowiedniego obwodu elektrycznego, którego elementy mają sens fizyczny i jednocześnie dobrze opisującego uzyskane wyniki nastęrcza wielu problemów. Szukając takiego obwodu zastępczego należy pamiętać o dwóch zasadach [4, 129-130]:

- obwód równoważny powinien pozostać taki sam dla niskich temperatur, jak i wysokich;
- dane eksperymentalne powinny być spójne z danymi dopasowania wybranego obwodu.

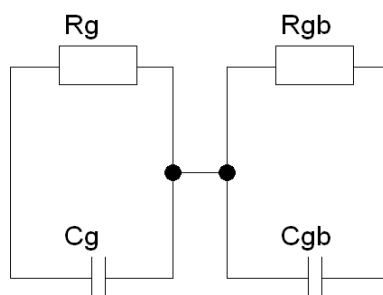
Literatura przedmiotu pokazuje, że przewodnictwo elektryczne w materiałach elektroceramicznych jest najczęściej opisywane w oparciu o tzw. model cegieł (z ang. Brick Layer Model) [131, 132]. Model ten został stworzony w roku 1976 przez Beekmansa i Heynea [133], a jego opis ilościowy opracowali van Dijk i Burgraff [134, 135]. W modelu tym mikrostruktura realnej ceramiki została zastąpiona przez układ sześciennych ziaren (cegieł) rozdzielonych jednolitymi, płaskimi granicami ziarnowymi, cechującymi się jednakową grubością. Granice te są skierowane prostopadle lub równoległe do powierzchni elektrod zewnętrznych. Model ten zakłada, że przepływ prądu ma charakter jednowymiarowy i nie uwzględnia jego przyptywu w narożnikach ziaren. Według autorów omawianego modelu powyższe założenia przekładają się na możliwość płynięcia prądu tylko w dwojaki sposób albo poprzez ziarna i granice ziarnowe równoległe do powierzchni elektrod, albo poprzez granice ziarnowe prostopadle do powierzchni elektrod. Układ zastępczy kompatybilny z przyjętym modelem przewodnictwa składa się z dwóch elementów Voigta (czyli równoległe połączonego kondensatora i opornika) połączonych szeregowo. Elementy te opisują odpowiednio ziarna i granice ziarnowe równoległe do kierunku przepływu prądu. Do opisanego układu dołączony jest równoległe kolejny element Voigta, opisujący przepływ prądu przez granice ziaren prostopadle do powierzchni elektrod (rys.78)



Rys.78. Elektryczny układ zastępczy dla modelu „cegła”.

(g = „grain” – ziarno; gb =„grain boundaries” – granice ziarna równoległe do powierzchni elektrod;
 l =granice ziarna prostopadłe do powierzchni elektrod) [wg. 4].

W przypadku, gdy wartość oporności granic jest dużo wyższa niż oporność ziaren oraz szerokość granic ziarnowych jest dużo mniejsza od rozmiarów pojedynczego ziarna, prąd elektryczny płynie tylko przez granice ziaren równoległe do powierzchni elektrod, a przewodzenie przez granice prostopadłe do powierzchni elektrod można zaniedbać. W takiej sytuacji schemat obwodu zastępczego pokazany na rysunku 78 znacznie się upraszcza i przybiera postać przedstawioną na rysunku 79.



Rys.79. Elektryczny model zastępczy dla ceramiki, w której granice ziaren mają znacznie większą oporność od ziaren.

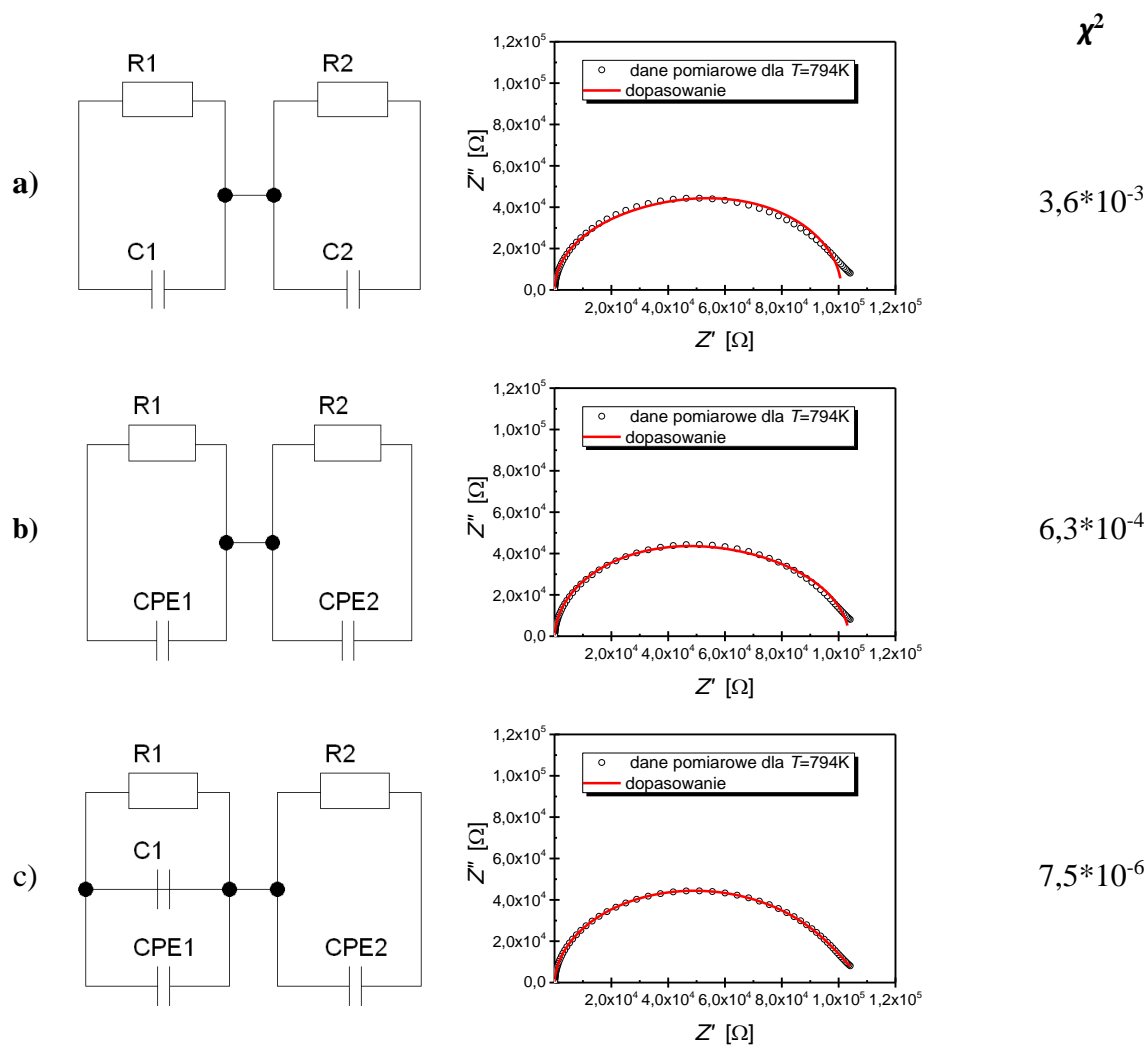
Stosując opisany model do rzeczywistych materiałów ceramicznych dyskutowanych w niniejszej pracy należy pamiętać, że ziarna nie są jednorodne, to znaczy różnią się między sobą kształtem i rozmiarem. Stwierdzenie to odnosi się również do granic ziarnowych, których grubość nie jest w każdym punkcie taka sama. Oba wymienione czynniki wpływają na kształt widma impedancyjnego i powodują, że model nie do końca dobrze opisuje taki materiał [136-137]. Dodatkowo niektóre ziarna stykają się ze sobą bezpośrednio

z pominięciem granic [128, 130, 138]. Wymienione czynniki powodują, że wybór odpowiedniego układu zastępczego jest bardzo skomplikowany i pracochłonny.

W przypadku danych impedancyjnych ceramiki BBN domieszkowanej jonami samaru wybór obwodu zastępczego rozpoczęto od klasycznego podwójnego układu Voigta (rys.80a), którego jedna część opisuje zjawiska zachodzące w ziarnach, a druga w granicach ziarnowych. Podjęte próby dopasowania omawianego układu do danych eksperymentalnych nie przyniosły satysfakcjonujących wyników, na co jasno wskazywały duże wartości parametru zgodności χ^2 . Kolejny etap prac polegał na zastąpieniu pojemności w obu elementach Voigta stałofazowymi elementami CPE (rys.80b). Takie postępowanie jest powszechnie praktykowane w przypadku materiałów ceramicznych [139-141]. Admitancja tego elementu zdefiniowana jest w następujący sposób (22):

$$Y(\omega)=T(j\omega)^n \quad (22)$$

gdzie n i T są stałymi. Współczynnik n może przyjmować wartość z przedziału $<-1,1>$, przy czym, gdy $n \rightarrow 1$ to element przypomina coraz bardziej idealny kondensator ($n=1$), gdy $n \rightarrow 0$, to element przyjmuje cechy idealnego opornika ($n=0$), $n \rightarrow -1$ element staje się podobny do idealnej cewki ($n=-1$) [142]. Dyskutowana zmiana obwodu zastępczego znacznie poprawiła jakość dopasowania (rys.80b), ale efekty nadal nie były zadawalające. Na podstawie danych literaturowych podjęto decyzję o dodaniu elementu pojemnościowego do gałęzi obwodu opisującej własności ziaren. Tego typu obwody zastępcze są często stosowane do opisu właściwości elektrycznych materiałów ceramicznych [129, 143]. Są one konsekwencją przyjęcia modelu Bauerla [144, 145]. W modelu tym zakłada się, że w rzeczywistych materiałach ceramicznych w niektórych miejscach granice międzyziarnowe zanikają i zetknięciu ulegają wnętrza ziaren. Jeśli przewodność ziaren jest wyższa od przewodności granic ziarnowych, to miejsca kontaktów ziaren stają się ścieżkami szybkiego transportu jonów. [146]. Zaproponowana zmiana przyniosła pozytywne efekty w postaci znacznej poprawy jakości dopasowania (rys.80c) – parametr χ^2 przybrał bardzo małą wartość, co jednoznacznie potwierdziło dobrą jakość dopasowania.



Rys.80. Zastosowane modele obwodów równoważnych opisujących zjawiska przewodnictwa elementów struktury ceramiki BBN modyfikowanej jonami Sm^{3+} .

Fakt ten zaważył na decyzji użycia właśnie tego układu do dalszej analizy wyników impedancyjnych. W efekcie wyznaczona została pojemność i opór ziaren oraz granic ziarnowych w kilkunastu temperaturach z zakresu od $T=500-823\text{K}$. W tabeli 19 i 20 przedstawiono przykładowe wartości parametrów opisujących elementy składowe rozpatrywanych elektrycznych układów zastępczych w dwóch wybranych temperaturach.

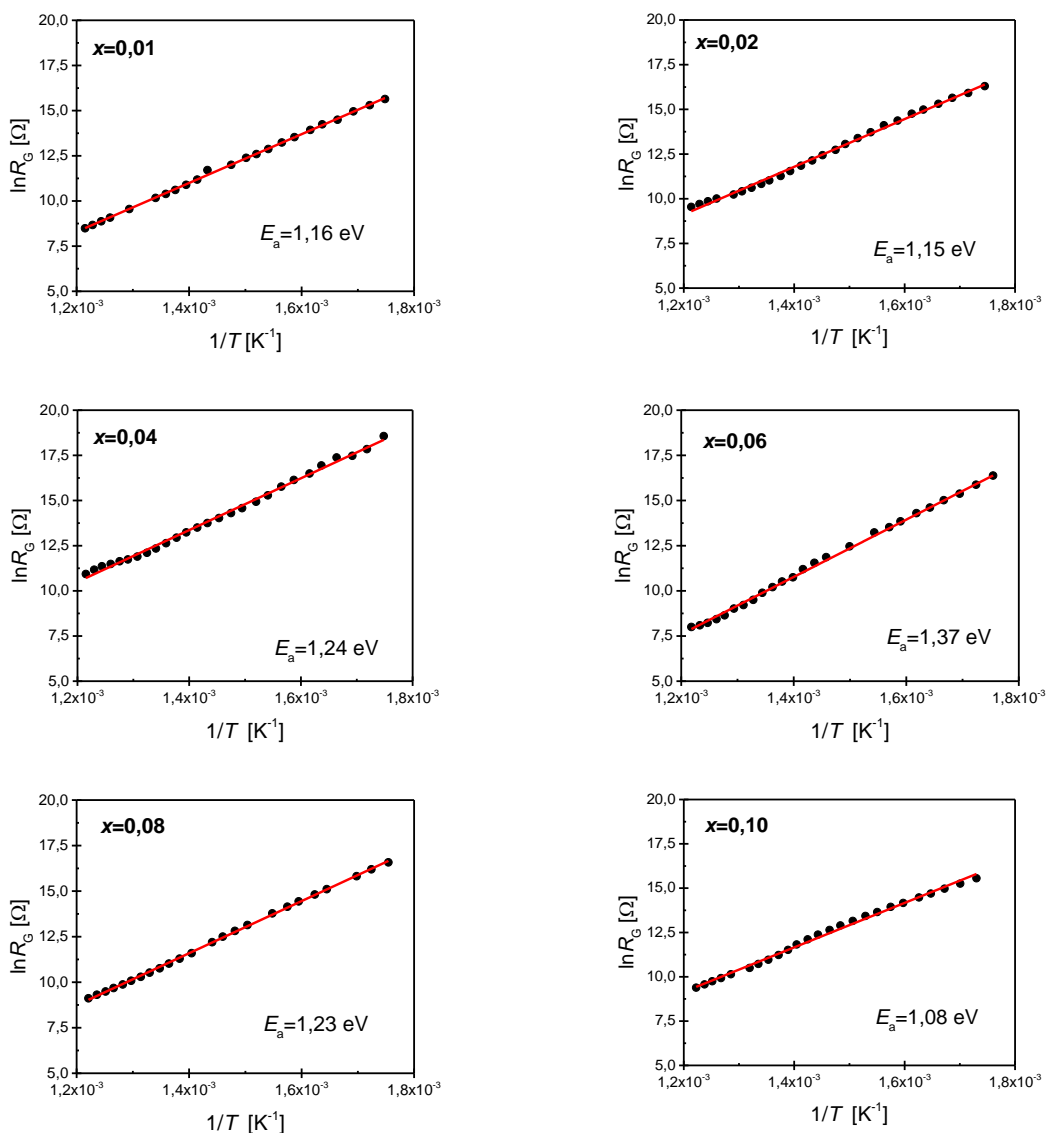
Tab.19. Parametry elementów składowych zastosowanego obwodu elektrycznego dla odpowiedzi impedancyjnej ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ domieszkowanej jonami Sm³⁺ w podsięć A w temperaturach T=600K i T=800K.

Element	Parameter	T=800K					
		x=0,01	x=0,02	x=0,04	x=0,06	x=0,08	x=0,10
R1	Value [Ω]	7153	19088	86011	3742	13605	17126
	Relative error [Ω]	33	67	586	12	120	34
	Absolute error [%]	0,046	0,35	0,68	0,32	0,88	0,20
CPE-T	Value [F]	1,13·10 ⁻⁶	1,10·10 ⁻⁷	6,35·10 ⁻⁸	5,59·10 ⁻⁶	7,08·10 ⁻⁶	8,60·10 ⁻⁸
	Relative error [F]	4,49·10 ⁻⁸	6,6·10 ⁻⁹	3,11·10 ⁻⁹	3,23·10 ⁻⁷	3,88·10 ⁻⁷	6,02·10 ⁻⁹
	Absolute error [%]	4,0	5,95	4,90	5,78	5,48	7,01
CPE-P	Value [a.u.]	0,319	0,403	0,37	0,256	0,19	0,987
	Relative error [a.u.]	0,001	0,004	0,005	0,004	0,004	0,06
	Absolute error [%]	0,09	1,09	1,32	1,41	2,064	6,02
C	Value [F]	3,42·10 ⁻¹⁰	2,61·10 ⁻¹⁰	2,54·10 ⁻¹⁰	3,94·10 ⁻¹⁰	4,32·10 ⁻¹⁰	2,18·10 ⁻¹⁰
	Relative error [F]	1,69·10 ⁻¹²	4,98·10 ⁻¹³	2,63·10 ⁻¹²	2,38·10 ⁻¹²	3,31·10 ⁻¹²	5,82·10 ⁻¹³
	Absolute error [%]	0,43	0,19	1,04	0,60	0,77	0,27
R2	Value [Ω]	4982	466	11258	3040	13246	481
	Relative error [Ω]	45	12	755	19	85	100
	Absolute error [%]	0,91	2,57	6,71	0,63	0,627	20
CPE-T	Value [F]	1,27·10 ⁻⁹	7,31·10 ⁻⁷	2,59·10 ⁻⁹	1,41·10 ⁻⁹	7,78·10 ⁻⁶	3,36·10 ⁻⁸
	Relative error [F]	2,42·10 ⁻¹¹	6,09·10 ⁻⁹	1,99·10 ⁻¹⁰	1,39·10 ⁻¹¹	1,22·10 ⁻¹¹	1,08·10 ⁻⁹
	Absolute error [%]	1,9	5,59	7,69	0,98	1,57	3,22
CPE-P	Value [a.u.]	0,952	0,40	0,952	0,943	0,956	0,583
	Relative error [a.u.]	0,001	0,004	0,002	0,001	0,001	0,004
	Absolute error [%]	0,09	1,09	0,21	0,082	0,078	0,45
	χ ²	4,31·10 ⁻⁵	4,099·10 ⁻⁶	6,27·10 ⁻⁶	6,33·10 ⁻⁶	3,39·10 ⁻⁶	4,85·10 ⁻⁵
Element	Parameter	T=600K					
		x=0,01	x=0,02	x=0,04	x=0,06	x=0,08	x=0,10
R1	Value [Ω]	1,972·10 ⁶	4,46·10 ⁶	3,54·10 ⁷	3,363·10 ⁶	3,634·10 ⁶	3,18·10 ⁶
	Relative error [Ω]	19565	74018	2,62*10 ⁶	48089	7804	9000
	Absolute error [%]	0,99	1,66	7,41	1,43	0,21	0,28
CPE-T	Value [F]	4,87·10 ⁻⁸	6,62·10 ⁻⁹	3,248·10 ⁻⁹	3,33·10 ⁻⁸	6,638·10 ⁻⁹	2,37·10 ⁻⁸
	Relative error [F]	1,38·10 ⁻⁹	3,42·10 ⁻¹⁰	2,592·10 ⁻¹¹	1,61·10 ⁻⁹	1,40·10 ⁻¹⁰	6,91·10 ⁻¹⁰
	Absolute error [%]	2,83	5,17	8,04	4,84	2,11	2,91
CPE-P	Value [a.u.]	0,411	0,968	0,381	0,359	0,565	0,881
	Relative error [a.u.]	0,003	0,002	0,033	0,006	0,002	0,002
	Absolute error [%]	0,058	0,22	8,59	1,69	0,368	0,22
C	Value [F]	5,31·10 ⁻¹⁰	3,73·10 ⁻¹⁰	4,30·10 ⁻¹⁰	4,89·10 ⁻¹⁰	3,134·10 ⁻¹⁰	3,224·10 ⁻¹⁰
	Relative error [F]	2,47·10 ⁻¹²	3,79·10 ⁻¹³	1,097·10 ⁻¹¹	4,70·10 ⁻¹²	1,49·10 ⁻¹²	5,82·10 ⁻¹³
	Absolute error [%]	0,47	0,262	2,55	0,96	0,48	0,18
R2	Value [Ω]	846000	1,44·10 ⁶	5,703·10 ⁶	992470	675370	2,109·10 ⁶
	Relative error [Ω]	5396	38169	3,98·10 ⁵	16410	13509	9797
	Absolute error [%]	0,637	2,64	6,97	1,65	2,00	0,46
CPE-T	Value [F]	7,55·10 ⁻¹⁰	4,45·10 ⁻⁹	1,093·10 ⁻⁹	8,48·10 ⁻¹⁰	1,394·10 ⁻⁹	1,57·10 ⁻⁹
	Relative error [F]	6,32·10 ⁻¹²	4,75·10 ⁻¹⁰	7,304·10 ⁻¹¹	1,62·10 ⁻¹¹	2,07·10 ⁻¹¹	1,35·10 ⁻¹¹
	Absolute error [%]	0,84	10,66	6,68	1,91	1,48	0,86
CPE-P	Value [a.u.]	0,983	0,414	0,979	0,989	0,993	0,712
	Relative error [a.u.]	0,001	0,012	0,001	0,001	0,001	0,001
	Absolute error [%]	0,04	2,97	0,133	0,044	0,1	0,202
	χ ²	4,39·10 ⁻⁵	9,9·10 ⁻⁵	9,24·10 ⁻⁶	4,88·10 ⁻⁵	2,44·10 ⁻⁵	1,37·10 ⁻⁵

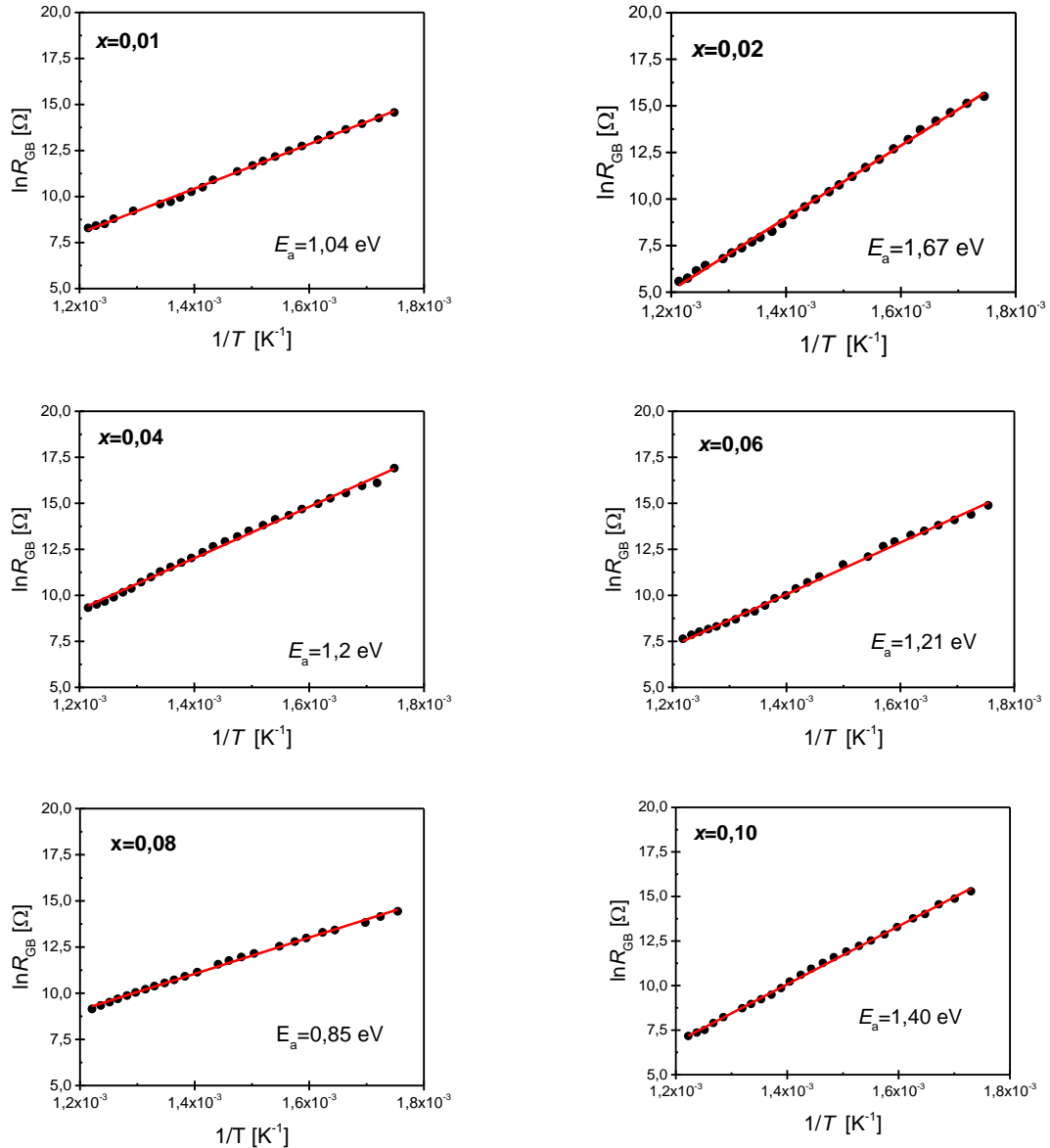
Tab.20. Parametry elementów składowych zastosowanego obwodu elektrycznego dla odpowiedzi impedancyjnej ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ domieszkowanej jonami Sm³⁺ w warstwy bizmutowo – tlenowe w temperaturach T=600K i T=800K.

Element	Parameter	T=800K					
		x=0,01	x=0,02	x=0,04	x=0,06	x=0,08	x=0,10
R1	Value [Ω]	45759	1235	9835	25548	13685	11947
	Relative error [Ω]	300	192	66	269	521	96
	Absolute error [%]	0,3	1,1	0,7	0,9	0,8	0,8
CPE-T	Value [F]	1,819·10 ⁻⁷	3,040·10 ⁻⁷	3,310·10 ⁻⁶	7,610·10 ⁻⁷	1,102·10 ⁻⁷	2,811·10 ⁻⁶
	Relative error [F]	9,71·10 ⁻⁹	2,28·10 ⁻⁸	2,06·10 ⁻⁷	7,02·10 ⁻⁷	2,82·10 ⁻⁹	8,35·10 ⁻⁸
	Absolute error [%]	5,3	7,5	6,2	9,2	2,6	3,0
CPE-P	Value [a.u.]	0,275	0,338	0,239	0,266	0,398	0,280
	Relative error [a.u.]	0,005	0,005	0,004	0,006	0,003	0,003
	Absolute error [%]	1,66	1,51	1,91	2,43	0,73	1,10
C	Value [F]	2,690·10 ⁻¹⁰	2,090·10 ⁻¹⁰	2,631·10 ⁻¹⁰	2,042·10 ⁻¹⁰	2,416·10 ⁻¹⁰	3,859·10 ⁻¹⁰
	Relative error [F]	2,63·10 ⁻¹²	2,17·10 ⁻¹²	2,08·10 ⁻¹²	2,05·10 ⁻¹²	3,55·10 ⁻¹²	3,47·10 ⁻¹²
	Absolute error [%]	1,0	1,0	0,8	1,0	1,5	0,9
R2	Value [Ω]	4401	17000	9136	8197	13246	9773
	Relative error [Ω]	194	272	171	175	292	82
	Absolute error [%]	4,4	1,6	1,9	2,1	2,2	0,8
CPE-T	Value [F]	1,430·10 ⁻⁹	2,979·10 ⁻⁸	1,040·10 ⁻⁹	1,140·10 ⁻⁹	4,761·10 ⁻¹⁰	8,922·10 ⁻¹⁰
	Relative error [F]	5,11·10 ⁻¹¹	9,37·10 ⁻⁹	3,09·10 ⁻¹¹	4,50·10 ⁻¹¹	9,83·10 ⁻¹²	2,03·10 ⁻¹¹
	Absolute error [%]	3,55	31,46	2,96	3,94	2,1	2,28
CPE-P	Value [a.u.]	0,966	0,841	0,936	0,937	0,982	0,941
	Relative error [a.u.]	0,001	0,013	0,001	0,002	0,001	0,001
	Absolute error [%]	0,07	1,58	0,16	0,2	0,07	0,12
	χ ²	3,50·10 ⁻⁵	3,20·10 ⁻⁵	4,56·10 ⁻⁵	7,84·10 ⁻⁵	2,24·10 ⁻⁵	2,84·10 ⁻⁵
Element	Parameter	T=600K					
		x=0,01	x=0,02	x=0,04	x=0,06	x=0,08	x=0,10
R1	Value [Ω]	1,84·10 ⁶	2,37·10 ⁶	1,80·10 ⁶	9,5987·10 ⁶	675370	4,35·10 ⁶
	Relative error [Ω]	20049	6,40·10 ⁵	79559	30893	1,40·10 ⁶	44717
	Absolute error [%]	3,0	0,3	1,1	0,3	5,4	1,0
CPE-T	Value [F]	2,499·10 ⁻⁸	2,360·10 ⁻⁷	2,354·10 ⁻⁸	2,747·10 ⁻⁹	2,253·10 ⁻⁸	2,313·10 ⁻⁸
	Relative error [F]	3,81·10 ⁻⁹	1,16·10 ⁻⁸	5,41·10 ⁻¹⁰	1,09·10 ⁻¹⁰	1,16·10 ⁻¹⁰	7,34·10 ⁻¹⁰
	Absolute error [%]	15,7	4,9	2,3	4,0	5,2	3,2
CPE-P	Value [a.u.]	0,496	0,153	0,398	0,651	0,261	0,491
	Relative error [a.u.]	0,014	0,004	0,003	0,003	0,007	0,003
	Absolute error [%]	7,74	2,58	0,80	0,58	2,56	0,66
C	Value [F]	1,144·10 ⁻⁹	2,620·10 ⁻¹⁰	3,542·10 ⁻¹⁰	2,375·10 ⁻¹⁰	2,871·10 ⁻¹⁰	3,979·10 ⁻¹⁰
	Relative error [F]	4,08·10 ⁻¹¹	5,29·10 ⁻¹³	1,40·10 ⁻¹²	3,21·10 ⁻¹²	2,64·10 ⁻¹²	2,32·10 ⁻¹²
	Absolute error [%]	3,6	0,2	0,4	1,4	0,9	0,6
R2	Value [Ω]	1,26·10 ⁶	3,41·10 ⁶	7,19·10 ⁶	3,41·10 ⁶	3,63·10 ⁶	1,40·10 ⁶
	Relative error [Ω]	16345	2,3·10 ⁵	43277	10835	75605	13235
	Absolute error [%]	1,3	6,7	0,6	3,0	2,1	0,9
CPE-T	Value [F]	3,841·10 ⁻¹⁰	1,185·10 ⁻⁸	5,848·10 ⁻¹⁰	7,791·10 ⁻¹⁰	5,808·10 ⁻¹¹	9,307·10 ⁻¹⁰
	Relative error [F]	4,55·10 ⁻¹²	6,84·10 ⁻¹⁰	4,73·10 ⁻¹²	1,33·10 ⁻¹¹	1,09·10 ⁻¹¹	7,85·10 ⁻¹²
	Absolute error [%]	1,18	5,77	0,81	1,71	1,876	0,844
CPE-P	Value [a.u.]	0,996	0,898	0,977	0,981	0,983	0,96
	Relative error [a.u.]	0,002	0,004	0,001	0,002	0,001	0,001
	Absolute error [%]	0,02	0,40	0,03	0,02	0,04	0,06
	χ ²	4,82·10 ⁻⁵	1,10·10 ⁻⁴	2,53·10 ⁻⁵	8,95·10 ⁻⁵	4,52·10 ⁻⁵	6,22·10 ⁻⁵

Pojemność ziaren jest znacznie większa niż pojemność granic ziarnowych, czego można było oczekiwać, ponieważ to wnętrza ziaren w największym stopniu odpowiadają za właściwości dielektryczne materiału. Ponadto dane zgromadzone w obu tabelach jednoznacznie wskazują, że wartość oporu ziaren jest większa niż opór obszarów granicznych, co jest konsekwencją faktu, że granice ziarnowe stanowią rezerwuár ładunku przestrzennego. Warto również nadmienić, że dyskutowane różnice pogłębiają się wraz ze spadkiem temperatury. Uzyskane oporności ziaren i granic ziarnowych w poszczególnych temperaturach pozwoliły wyznaczyć zależności $\ln R_G(1/T)$ i $\ln R_{GB}(1/T)$ (rys.81-82).



Rys.81. Zależność logarytmu naturalnego z wartości oporności ziaren (R_G) otrzymanych z analizy spektrów impedancyjnych w funkcji odwrotności temperatury dla ceramiki BBN ze zmodyfikowaną jonami samaru podsiecią A bloków perowskitowych struktury Aurivilliusa.



Rys.82. Zależność logarytmu naturalnego z wartości oporności granic ziarnowych (R_{GB}) otrzymanych z analizy spektrów impedancyjnych w funkcji odwrotności temperatury dla ceramiki BBN ze zmodyfikowaną jonami samaru podsiecią A bloków perowskitowych struktury Aurivilliusa.

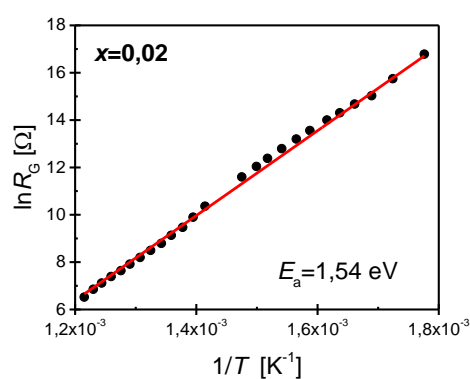
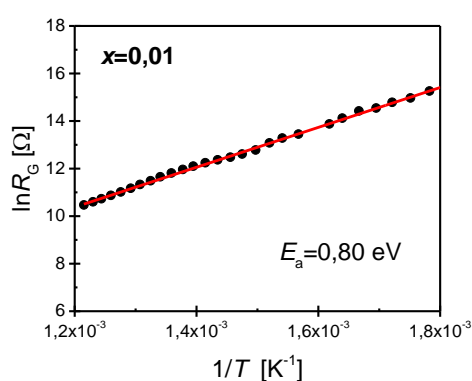
Liniowy charakter prezentowanych zależności potwierdza aktywacyjną formę procesów przewodnictwa. W oparciu o zależność Arrheniusa (3), która została szerzej opisana w rozdziale 2.2, wyznaczono energię aktywacji procesów przewodnictwa mających miejsce w ziarnach E_G i granicach ziarnowych E_{GB} (Tabela 21).

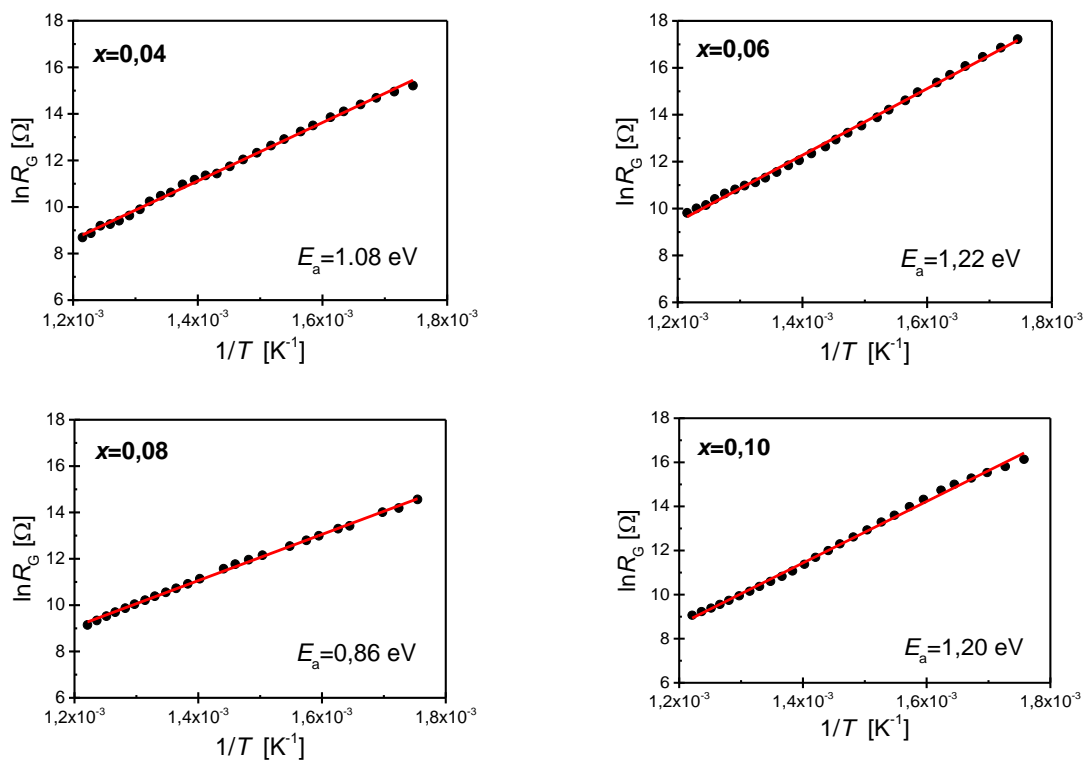
Tab.21. Wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa w ziarnach i granicach ziarnowych ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami samaru podstawianymi w podsięć A struktury Aurivilliusa.

x (Sm)	E_G [eV]	E_{GB} [eV]
0,01	1,16	1,04
0,02	1,15	1,67
0,04	1,24	1,20
0,06	1,37	1,21
0,08	1,23	0,85
0,10	1,08	1,40

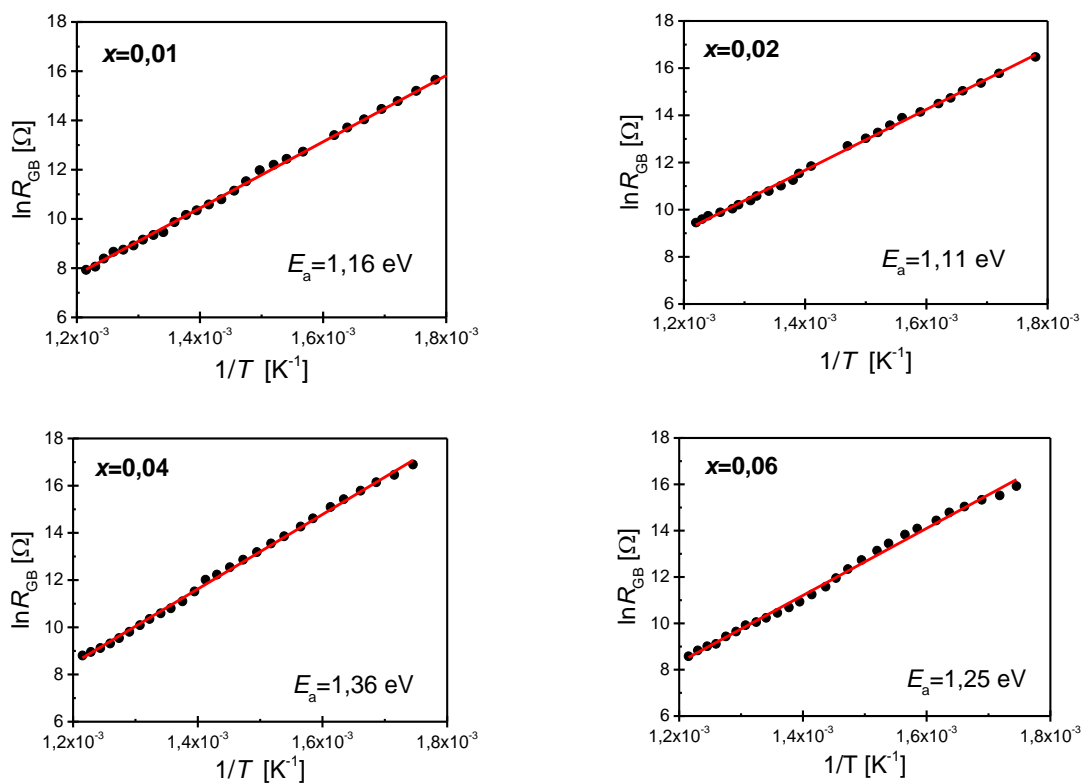
Energia aktywacji procesu przewodnictwa w ziarnach dla niemodyfikowanej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ wynosi $E_G=1\text{eV}$ [74]. Modyfikacja materiału jonami samaru wpływa na wzrost wartości tej wielkości. Podobną tendencję można zaobserwować w przypadku energii aktywacji związanej ze zjawiskiem przewodnictwa w granicach ziarnowych. Ponadto warto zauważyć, że w przypadku czystej ceramiki BBN wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa w ziarnach i granicach ziarnowych są zbliżone, co pozwala przypuszczać, że kontakt elektryczny dwóch omawianych komponentów mikrostruktury jest prawie ciągły (jednorodny) [74]. Mimo, iż w przypadku modyfikacji samarem podsięci A warstw perowskitowych struktury Aurivilliusa obie wielkości wzrastają, to wraz ze wzrostem stężenia domieszki uwypukla się różnica między ich wartościami.

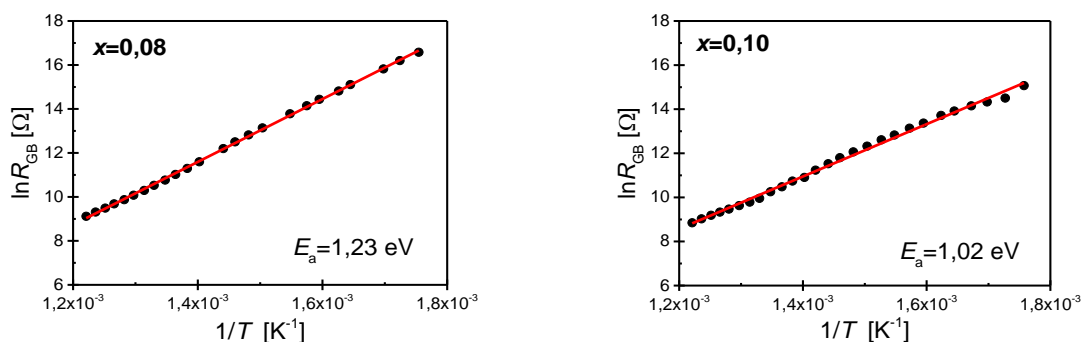
Analogiczny liniowy charakter posiadają również zależności $\ln R_G(1/T)$ i $\ln R_{GB}(1/T)$ wykreślone dla ceramiki BBN zawierającej jony samaru w warstwach bizmutowo – tlenowych (rys.83-84).





Rys.83. Zależność logarytmu naturalnego z wartości oporności ziaren (R_G) otrzymanych z analizy spektrów impedancyjnych w funkcji odwrotności temperatury dla ceramiki BBN ze zmodyfikowanymi jonami smaru warstwami bizmutowo – tlenowymi struktury Aurivilliusa.





Rys.84. Zależność logarytmu naturalnego z wartości oporności granic ziarnowych (R_{GB}) otrzymanych z analizy spektrów impedancyjnych w funkcji odwrotności temperatury dla ceramiki BBN ze zmodyfikowanymi jonami smaru warstwami bizmutowo – tlenowymi struktury Aurivilliusa.

Podobnie jak w poprzednim przypadku tak i tu, w oparciu o prawo Arrheniusa (3), wyznaczono energię aktywacji procesu przewodnictwa w ziarnach i granicach ziarnowych. Otrzymane wartości zestawiono w tabeli 22.

Tab.22. Wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa w ziarnach i granicach ziarnowych ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$ modyfikowanej jonami samaru podstawianymi w warstwy bizmutowo – tlenowe struktury Aurivilliusa.

x % (Sm)	E_G [eV]	E_{GB} [eV]
0,01	0,8	1,16
0,02	1,54	1,11
0,04	1,08	1,36
0,06	1,22	1,25
0,08	0,86	1,23
0,10	1,22	1,02

Energia aktywacji procesu przewodnictwa ziaren i granic ziarnowych wykazuje tendencję wzrostową. Dodatkowo, podobnie jak miało to miejsce w przypadku wprowadzania jonów samaru w bloki perowskitowe, tak i w tym przypadku na uwagę zasługuje fakt dużych różnic występujących między energią aktywacji ziaren i granic ziarnowych.

Kończąc analizę danych impedancyjnych należy jeszcze wyznaczyć częstotliwościową zależność przewodnictwa elektrycznego σ_{AC} . Przewodnictwo zmiennoprądowe można wyznaczyć w oparciu o część urojoną i rzeczywistą impedancji opierając się na wzorze (23) [147]:

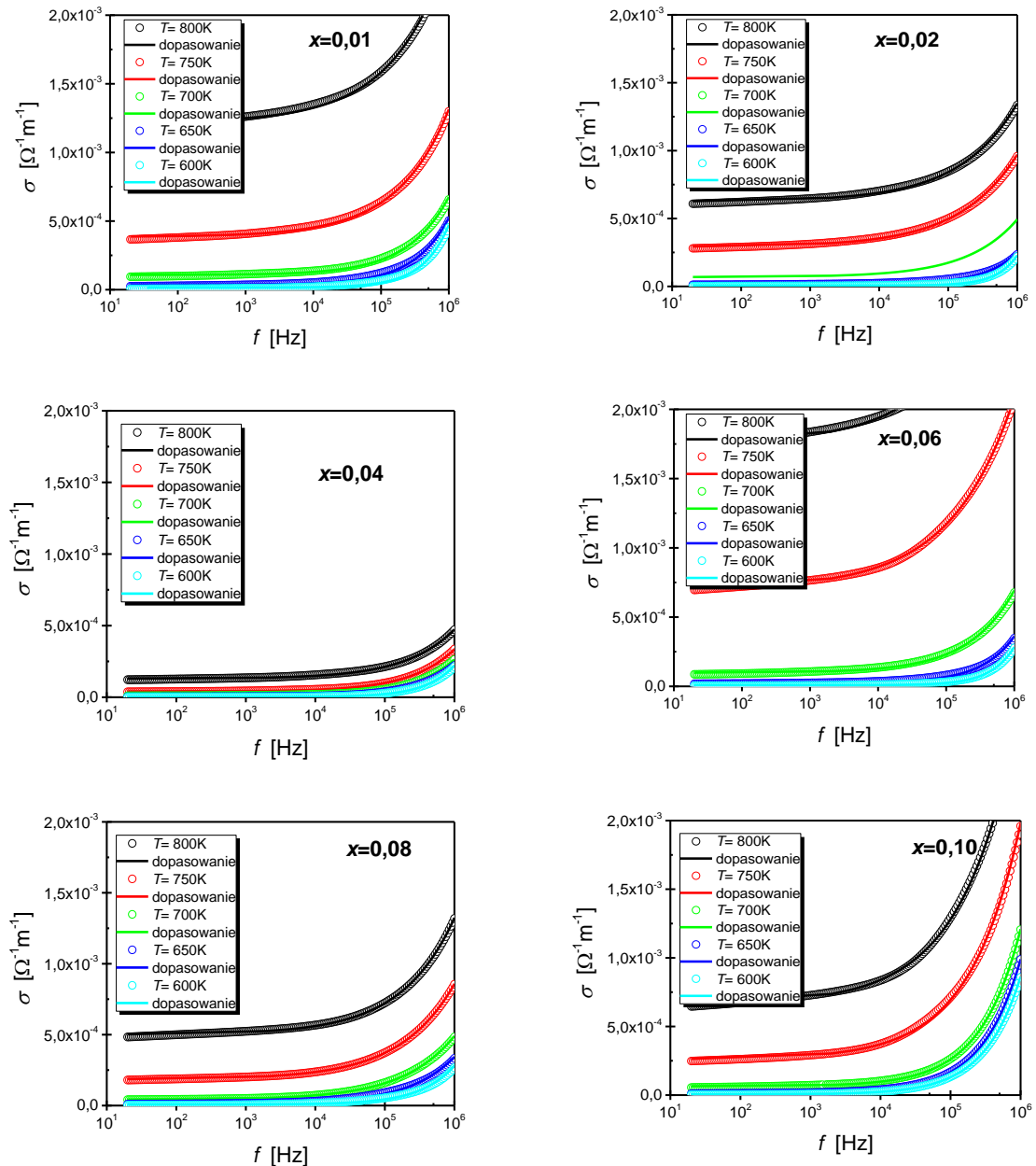
$$\sigma_{AC} = \frac{d}{S} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (23)$$

gdzie:

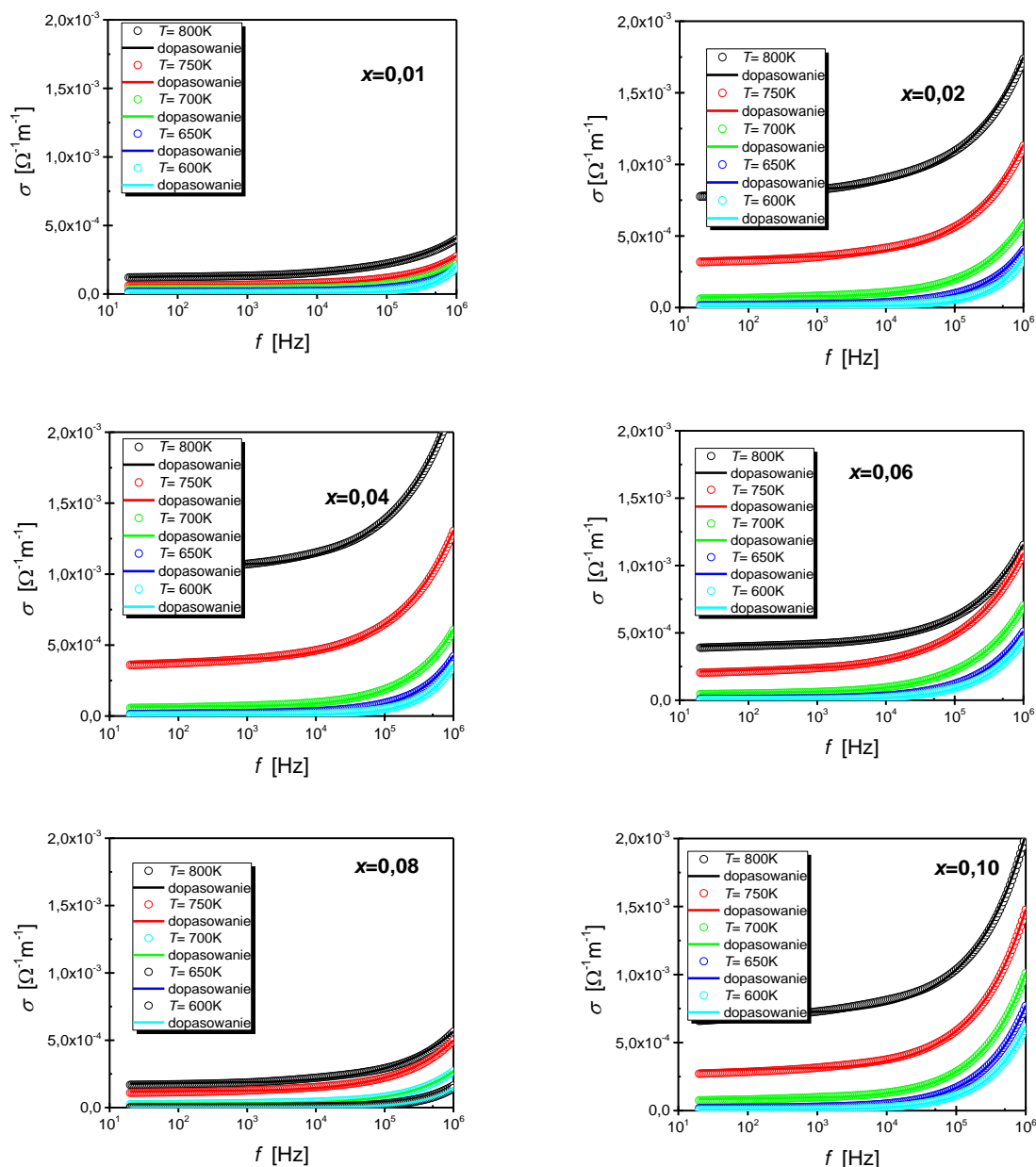
d - grubość próbki,

S - powierzchnia elektrod.

Otrzymane charakterystyki częstotliwościowe przewodnictwa zmiennoprądowego w wybranych temperaturach zamieszczono na rysunku 85 i 86.



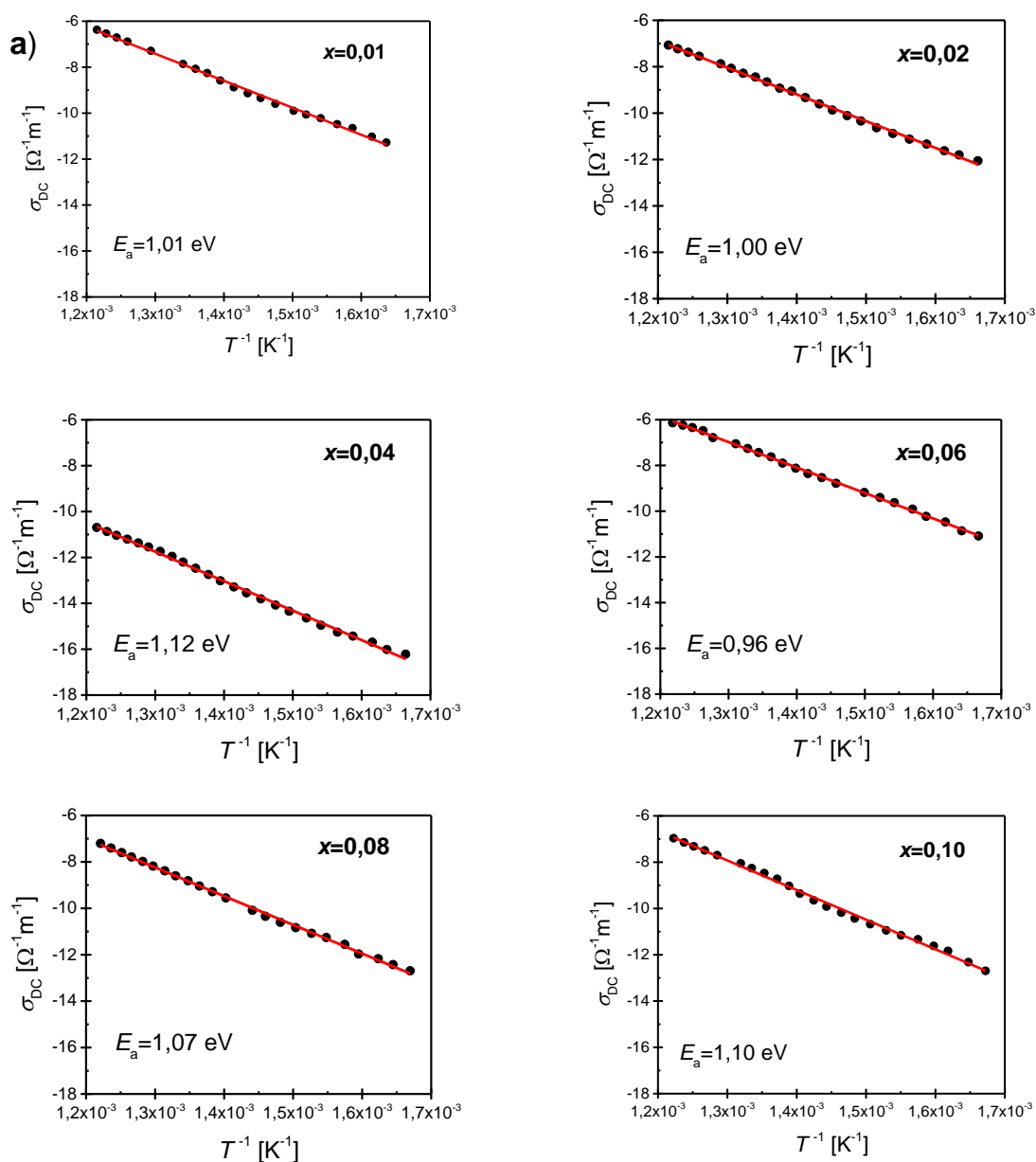
Rys.85. Zależność częstotliwościowa przewodności właściwej ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ domieszkowanej samarem w podsić A.



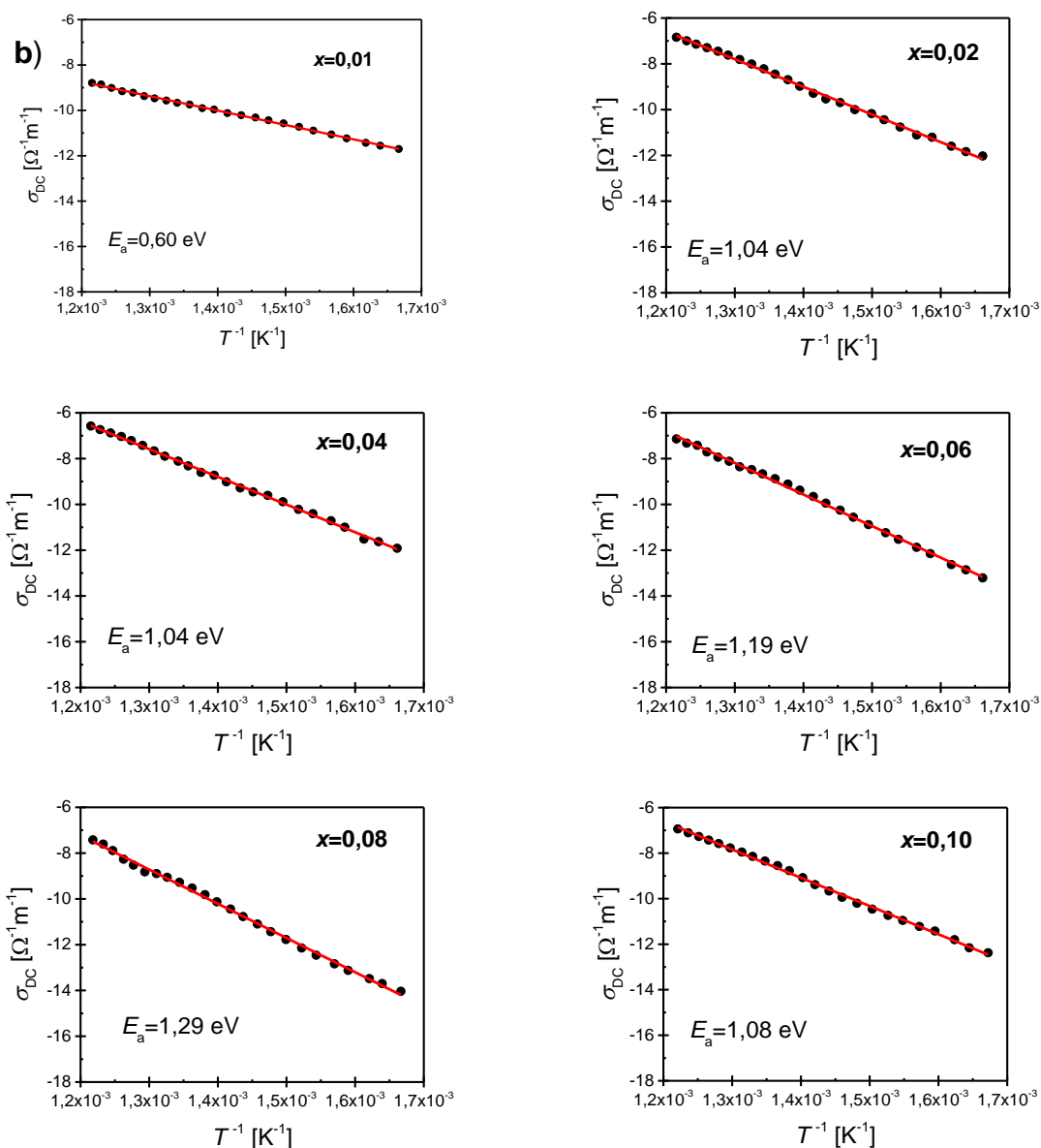
Rys.86. Zależność częstotliwościowa przewodności właściwej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej prazeodymem w warstwy bizmutowo - tlenowe.

Dla obu omawianych rodzajów materiałów na bazie ceramiki BBN w zakresie niskich częstotliwości nie obserwuje się zależności częstotliwościowej przewodności, co wskazuje na wkład stałoprądowy. W zakresie wysokich częstotliwości ujawnia się zależny od częstotliwości wkład zmiennoprądowy, przy czym należy podkreślić, że początek zależności dyspersyjnej przesuwa się ku wyższym częstotliwościom wraz ze wzrostem temperatury. Jak już wspomniano w rozdziale 2.2., ten typ zależności bardzo dobrze opisuje prawo Jonschera (4), dlatego też podjęto próby dopasowania tego prawa do istniejących danych (rys.87-88), w wyniku czego wyznaczono wartość przewodnictwa stałoprądowego σ_{DC} . Wartość ta wzrasta

wraz ze wzrostem temperatury, co może sugerować aktywacyjny charakter przewodnictwa. Tezę tą potwierdza liniowy charakter zależności $\ln\sigma_{DC}(1/T)$. Dla niskich stężeń domieszki samaru energia aktywacji wyznaczona z zależności Arrheniusa ma niską wartość, która wraz ze wzrostem zawartości domieszki wykazuje nieznaczną tendencję wzrostową.



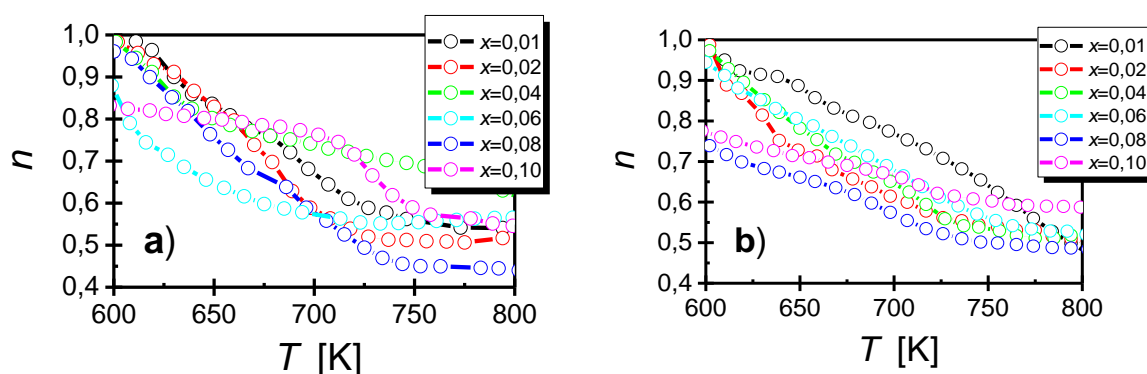
Rys.87. Częstotliwościowa zależność przewodnictwa stałoprądowego od temperatury T^{-1} ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej samarem w podsić A.



Rys.88. Częstotliwościowa zależność przewodnictwa stałoprądowego od temperatury T^{-1} ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej samarem w warstwy bizmutowo - tlenowe.

Oprócz temperaturowego zachowania przewodnictwa stałoprądowego na uwagę zasługuje również wykładnik n w prawie Jonchera (4). Jest on zależny od temperatury, a kształt tej zależności pełni kluczową rolę w określeniu mechanizmu przewodnictwa elektrycznego w danym materiale. W literaturze można znaleźć kilka modeli powiązanych z temperaturowym zachowaniem wykładnika n . Pierwszym z nich jest tzw. model QTM (z ang. Quantum mechanical tunneling). Założenia tego modelu zostały szeroko omówione przez autorów artykułu [148]. Na potrzeby niniejszej pracy warto jedynie wspomnieć, że w obrębie tego modelu wartość współczynnika n jest bliska 0,8 i jest praktycznie niezależna od temperatury. Kolejnym modelem opisującym temperaturowe zachowanie wykładnika n jest model OLTP (overlapping large – polaron tunneling). W modelu tym omawiany

wykładnik n zależy zarówno od częstotliwości jak i temperatury – wraz ze wzrostem temperatury jego wartość początkowo spada, osiąga minimum, a następnie rośnie [149]. Z kolei stały wzrost wykładnika n wraz ze wzrostem temperatury przewiduje model NSPT (non-overlapping small polaron) [150], a jego malenia model CBH (the correlated barrier hopping) [147-148]. W przypadku ceramiki BBN domieszkowanej samarem modyfikującym zarówno podsieć A bloków perowskitowych jak i warstwy bizmutowo – tlenowe wartość czynnika n maleje wraz ze wzrostem temperatury (rys.89), co oznacza, że za przewodnictwo hoppingowe, zgodnie z modelem CBH, odpowiedzialne jest obniżenie efektywnej bariery potencjału, spowodowane zachodzeniem na siebie studni potencjału kulombowskiego. Taka sytuacja znacznie ułatwia przeskok pojedynczego elektronu między sąsiednimi położeniami [151-152].



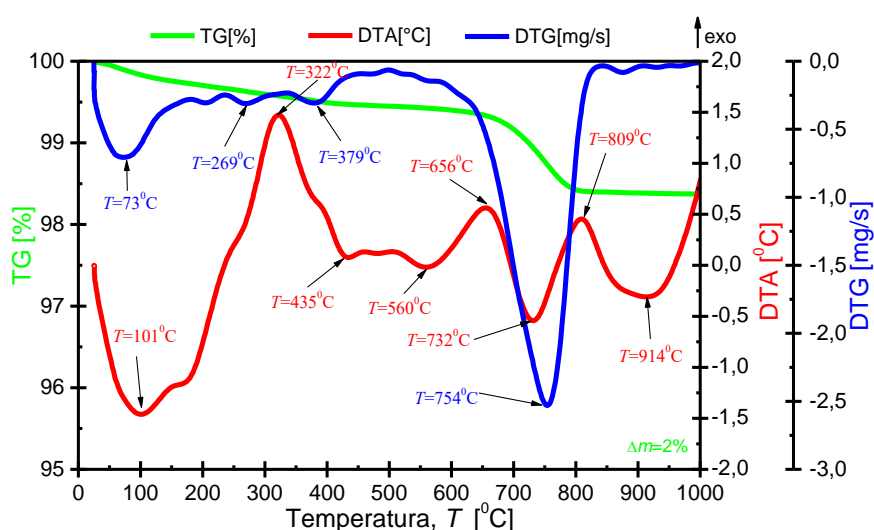
Rys.89. Temperaturowa zależność wykładnika n (prawo Jonchera) dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ze zmodyfikowaną jonami samaru: a) podsiecią A bloków perowskitowych i b) warstwami bizmutowo – tlenowymi.

6.2. Domieszkowanie jonami prazeodymu

Ceramikę niobianu bizmutu baru domieszkowano również jonami prazeodymu. Modyfikator podstawiano w podsić A. Do wytworzenia materiału zastosowano substraty o wysokiej czystości (99,99%). Reakcja syntezy przebiegała zgodnie z równaniem (16), co szczegółowo przedstawiono w rozdziale 5.

6.2.1 Analiza termiczna ceramiki

W celu określenia efektów cieplnych zachodzących w badanym materiale przed syntezą wykorzystano zespół metod analizy termicznej (DTA, TG, DTG). Pomiar został wykonany w zakresie od temperatury pokojowej do $T=1050^{\circ}\text{C}$ przy szybkości nagrzewania próbki $v=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ze względu na fakt, że dla wszystkich materiałów ceramicznych domieszkowanych prazeodymem charakter otrzymanych krzywych DTA, DTG i TG jest zbliżony, w niniejszej pracy przedstawiono, jako przykład, temperaturowe zależności DTA, DTG i TG dla materiału ceramicznego modyfikowanego w stężeniu $x=0,02$ jonami prazeodymu (rysunek 90).

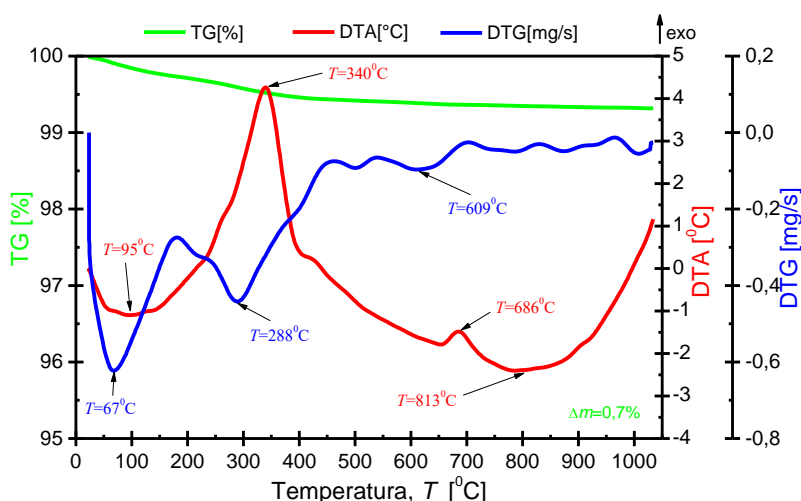


Rys.90. Wyniki analizy termicznej stechiometrycznej mieszanki tlenków i węglanów wyjściowych ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami prazeodymu dla $x=0,02$.

Podobnie jak w przypadku ceramiki BBN domieszkowanej jonami Sm^{3+} , tak i dla tej modyfikacji zauważyć można, że utrata masy przebiega w trzech charakterystycznych etapach. Pierwszy ubytek masy można zaobserwować w zakresie od temperatury pokojowej do $T=250^{\circ}\text{C}$. Odpowiada mu minimum na krzywej DTG w temperaturze $T=73^{\circ}\text{C}$ oraz maksimum

endotermiczne w temperaturze $T=101^{\circ}\text{C}$ na krzywej DTA. Ubytek ten przypisać można odparowaniu wilgoci zawartej w próbce. Drugi ubytek masy obserwuje się w zakresie temperatur od $T=(250\text{--}660)^{\circ}\text{C}$. Odpowiadają mu minima na krzywej DTG w temperaturach $T=269^{\circ}\text{C}$ i $T=379^{\circ}\text{C}$. Ubytkowi temu towarzyszą również maksima egzotermiczne w temperaturze $T=322^{\circ}\text{C}$ i $T=656^{\circ}\text{C}$ oraz maksima endotermiczne w temperaturze $T=435^{\circ}\text{C}$ i $T=560^{\circ}\text{C}$ na krzywej DTA. Drugi ubytek masy wynika z przejścia fazy tlenku bizmutu z fazy α do fazy β . Trzeci ubytek masy odnotowano dla przedziału temperatur $T=(650\text{--}830)^{\circ}\text{C}$. Towarzyszy mu duże minimum na krzywej DTG w temperaturze $T=754^{\circ}\text{C}$. Ponadto w omawianym zakresie temperatury na krzywej DTA pojawiają się dwa maksima. Maksimum endotermiczne zarysowuje się na wspomnianej krzywej w temperaturze $T=732^{\circ}\text{C}$. Natomiast maksimum egzotermiczne pojawia się w temperaturze $T=809^{\circ}\text{C}$. Dyskutowany ubytek masy jest związany z termicznym rozkładem węglanu baru i uwalnianiem się dwutlenku węgla CO_2 oraz z nieznacznym odparowaniem tlenku bizmutu (III). Całkowity ubytek masy wynosi $\Delta m=2\%$. Omawiając wyniki analizy termicznej należy również wspomnieć o dodatkowym maksimum endotermicznym obserwowanym na krzywej DTA w temperaturze $T=914^{\circ}\text{C}$, które jest związane z zarodkowaniem nowej fazy BBN. Powyżej temperatury $T=950^{\circ}\text{C}$ nie zaobserwowano, aby w próbce zachodziły jakiegokolwiek efekty cieplne.

Analizę termiczną wykonano również dla proszku ceramicznego BBN domieszkowanego prazeodymem po procesie syntezy (rysunek 91).



Rys.91. Wyniki analizy termicznej materiału $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanego jonami prazeodymu po syntezie dla $x=0,02$.

Analiza krzywej TG ilustruje, że ubytek masy w przypadku proszków zsyntezowanych przebiega powoli i jest niewielki - całkowity ubytek masy wynosi zaledwie $\Delta m=0,7\%$. Zauważyć można również cztery charakterystyczne maksima DTA w temperaturach $T=95^{\circ}\text{C}$, $T=340^{\circ}\text{C}$, $T=686^{\circ}\text{C}$ oraz $T=813^{\circ}\text{C}$. Ostatnie trzy prawdopodobnie odpowiadają zmianom fizycznym zachodzącym w badanej próbce. Najszybszy przebieg ubytku masy odnotowano w temperaturze $T=67^{\circ}\text{C}$. Jest on charakterystycznym punktem dla większości pomiarów wykonywanych tą metodą i odpowiada utracie wilgoci. Powyżej temperatury $T=820^{\circ}\text{C}$ nie zarejestrowano żadnych efektów cieplnych.

Jak to już wspomniano w rozdziale 5, po procesie syntezy materiał ceramiczny był ponownie zmielony, przesiany, sprasowany i poddany finalnemu spiekaniu w temperaturze $T=1100^{\circ}\text{C}$ przez $t=2\text{h}$. Tak uzyskane próbki posłużyły do dalszych badań, których pierwszym etapem było wyznaczenie gęstości metodą Archimedesusa (szczegółowo opisaną w rozdziale 5.) i porównanie otrzymanych wyników z gęstością teoretyczną.

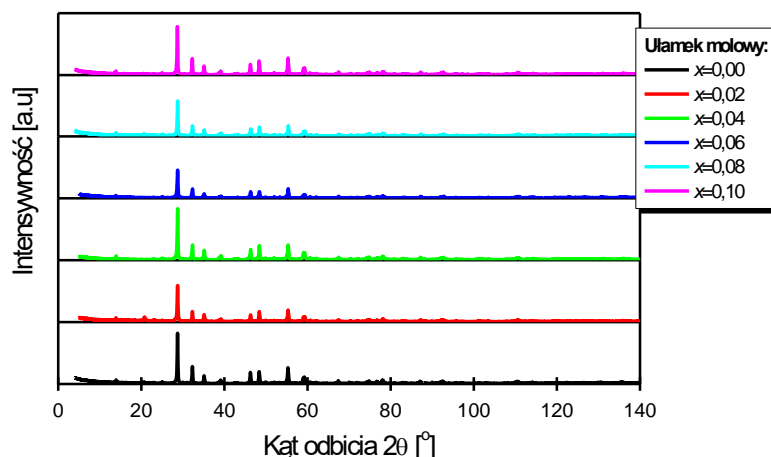
Tab.23. Gęstość ceramiki BBN domieszkowanej w podsić A jonami Pr^{3+} .

x (Pr)	Gęstość ρ [g/cm^3]
0,00	7,071
0,02	5,290
0,04	6,866
0,06	6,929
0,08	6,706
0,10	6,758

Analiza uzyskanych danych (tab.23.) pozwala zauważyć, że dodatek jonów Pr^{3+} powoduje obniżenie wartości gęstości w stosunku do składu referencyjnego. Najsilniejszy spadek gęstości obserwuje się w przypadku ceramiki z dodatkiem $x=0,02$ domieszki. Natomiast od kolejnego składu ($x=0,04$) gęstość wykazuje tendencję wzrostową, jednak nawet dla maksymalnego badanego stężenia nie zbliża się ona do wartości reprezentatywnej dla składu bazowego.

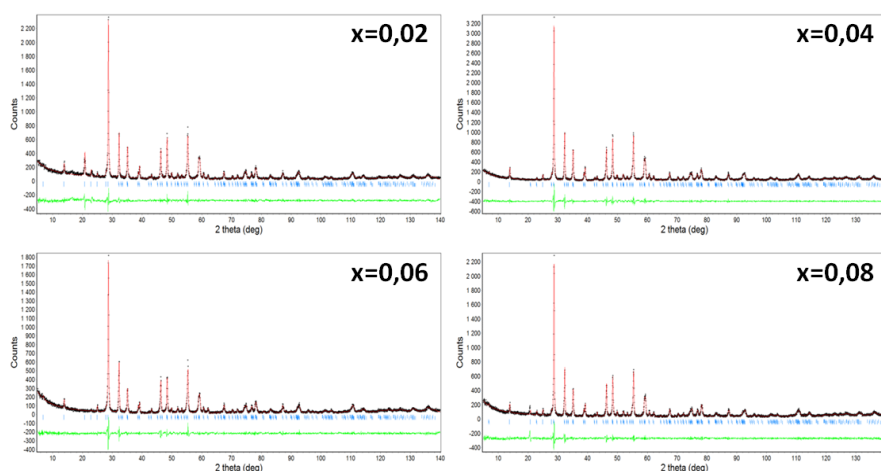
6.2.2. Wpływ jonów Pr^{3+} na strukturę ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

W celu określenia wpływu stężenia modyfikatora na strukturę krystaliczną ceramiki BBN wykonano badanie przy użyciu metod dyfrakcji promieni rentgenowskich. Szczegółowy opis metodologii tych badań został zawarty w rozdziale 4.3. poświęconym stosowanym technikom pomiarowym. Uzyskane w ten sposób wyniki zostały zestawione na rysunku 92 w formie dyfraktogramu.



Rys.92. Dyfraktogram rentgenowski ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+} w podsieć A dla różnych stężeń modyfikatora.

Standardowo pierwszym krokiem w analizie uzyskanych wyników była identyfikacja fazowa, polegająca na porównaniu natężenia i położenia linii dyfrakcyjnych dyfraktogramu eksperymentalnego z wzorcem z międzynarodowej bazy danych (JCPDS 12-0403). Wyniki tego porównania są widoczne na rysunku 93.



Rys.93. Rezultaty dopasowania widma rentgenowskiego ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+} w podsieć A.

Prezentowane wykresy potwierdzają dużą korelację pomiędzy danymi eksperymentalnymi, a wzorcem. Niewielkie odstępstwa w natężeniu i położeniu linii dyfrakcyjnych mogą być konsekwencją teksturowania próbki, o czym wspomniano już w rozdziale poświęconym modyfikacji ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ jonami samaru. Pierwsza, pobieżna analiza uzyskanych wyników pozwoliła wyciągnąć następujące wnioski:

- w temperaturze pokojowej ziarna fazy krystalicznej omawianych materiałów ceramicznych są jednofazowe;
- modyfikacja materiału jonami prazeodymu dla ułamków molowych $x=0,02-0,10$ nie zmienia struktury krystalicznej związku, który nadal charakteryzuje się strukturą tetragonalną z grupą przestrzenną $I4/mmm$.

Dalsza analiza uzyskanych danych eksperymentalnych, przeprowadzona przy użyciu metody Rietvelde [91, 92, 153], pozwoliła na wyznaczenie parametrów komórki elementarnej. Otrzymane wartości parametrów krystalograficznych zestawiono w tabeli 24.

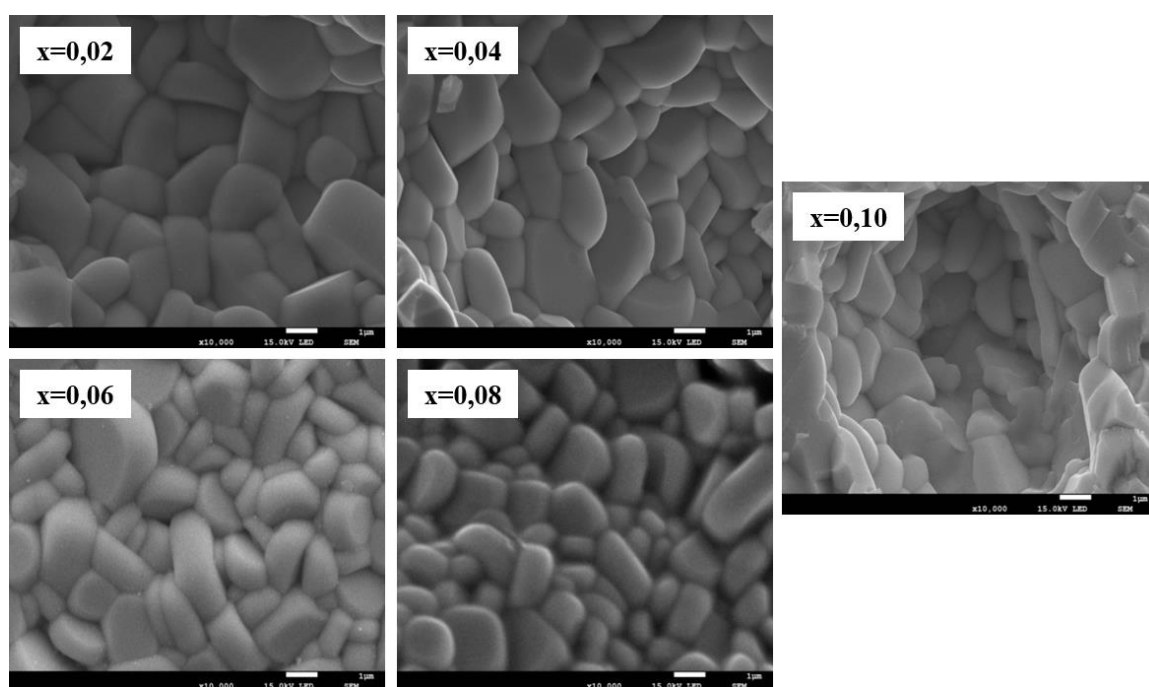
Tab.24. Parametry komórki elementarnej ceramiki BBN modyfikowanej w podsieć A jonami Pr³⁺.

x (Pr)	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
0,00	3,9306	3,9406	25,6378	398,1
0,02	3,9285	3,9285	25,6054	395,2
0,04	3,9317	3,9317	25,6118	395,9
0,06	3,9293	3,9293	25,5999	395,2
0,08	3,9278	3,9278	25,604	395,3
0,10	3,9316	3,9316	25,604	395,8

Biorąc pod uwagę znaczne różnice w promieniach jonowych prazeodymu ($r_{Pr}=0,9 \cdot 10^{10}$ m) oraz baru ($r_{Ba}=1,36 \cdot 10^{10}$ m) można się było spodziewać znaczących zmian w wielkości parametrów komórki elementarnej. Jednak po raz kolejny potwierdziła się, omawiana szerzej w rozdziale 6.1, teza Y. Wu i współautorów o specyficznej budowie perowskitów warstwowych [76]. Mimo tak dużych różnic w wielkości promieni jonowych domieszka jonów prazeodymu nie ma znaczącego i jednoznacznego wpływu na wielkości komórki elementarnej.

6.2.3. Mikrostruktura ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej prazeodymem

Ceramikę $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowaną jonami prazeodymu poddano badaniom mikrostrukturalnym z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego. Przygotowanie próbek do pomiarów przebiegało w taki sam sposób, jak w przypadku ceramiki BBN domieszkowanej jonami Sm^{3+} (rozdział 6.1.3). W trakcie badania wykonano zdjęcia w powiększeniu 2000x, 5000x, 7500x i 10 000x. Jednak na potrzeby niniejszej pracy dyplomowej wybrano obrazy mikrostruktury dla powiększenia 10 000x (rysunek 94).



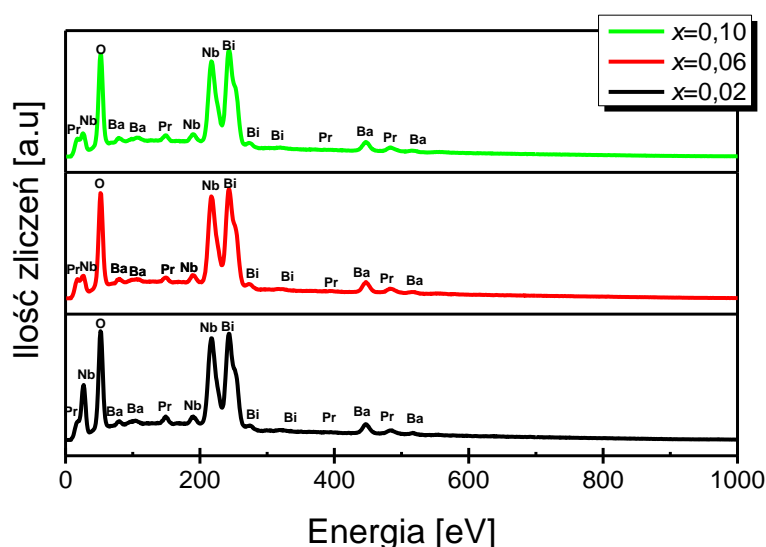
Rys.94. Obraz SEM ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+} w podsieć A dla różnych stężeń modyfikatora.

Analiza uzyskanych obrazów mikrostruktury ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami prazeodymu wskazuje, iż wzrost zawartości domieszki powoduje nieznaczne zmniejszenie rozmiaru ziaren. Materiał bazowy oraz materiały zawierające prazeodym o stężeniu niższym od $x=0,06$ charakteryzują się kanciastym kształtem ziaren i uwydatnionymi granicami międzyziarnowymi. Począwszy od stężenia $x=0,06$ ziarna stają się okrągłejsze i ulegają wydłużeniu głównie wzdłuż osi Y, przyjmując kształt znacznie bardziej zbliżony do płytek. Ponadto ich wzrost ma charakter warstwowy, co uwidacznia się dla próbek zawierających domieszkę Pr^{3+} w stężeniach $x=0,08$ i $x=0,10$. Jest to cecha charakterystyczna morfologii materiałów należących do rodziny Aurivilliusa, w których niebagatelną rolę odgrywają warstwy bizmutowe [154]. Przedstawione obrazy SEM mikrostruktury badanego materiału wskazują, iż wzrost koncentracji jonów Pr^{3+} powoduje nieznaczne rozdrobnienie

ziaren, co pociąga za sobą zwiększenie ich jednorodności. Warto również zauważyć, że przy zawartości jonów prazeodymu $x=0,10$ następuje zmiana w charakterze pęknięć - dla niższych zawartości domieszki pęknięcia mają charakter międzykrystaliczny, podczas gdy dla ceramiki zawierającej najwyższe badane stężenie modyfikatora pojawiają się pęknięcia transkrystaliczne.

6.2.4. Analiza składu chemicznego w mikroobszarach (EDS)

Metodą EDS określono skład zarówno jakościowy, jak i ilościowy pierwiastków chemicznych budujących ceramikę BBN, w której podsić A częściowo zmodyfikowano jonami prazeodymu. Badanie zostało wykonane w 50 losowo wybranych mikroobszarach przełamu każdego z diskutowanych materiałów ceramicznych. Przyjęta procedura miała na celu określenie wielkości różnic pomiędzy rzeczywistą zawartością pierwiastków, a stechiometrią teoretyczną. Przykładowe widma EDS omawianej ceramiki przedstawiono na rysunku 95.



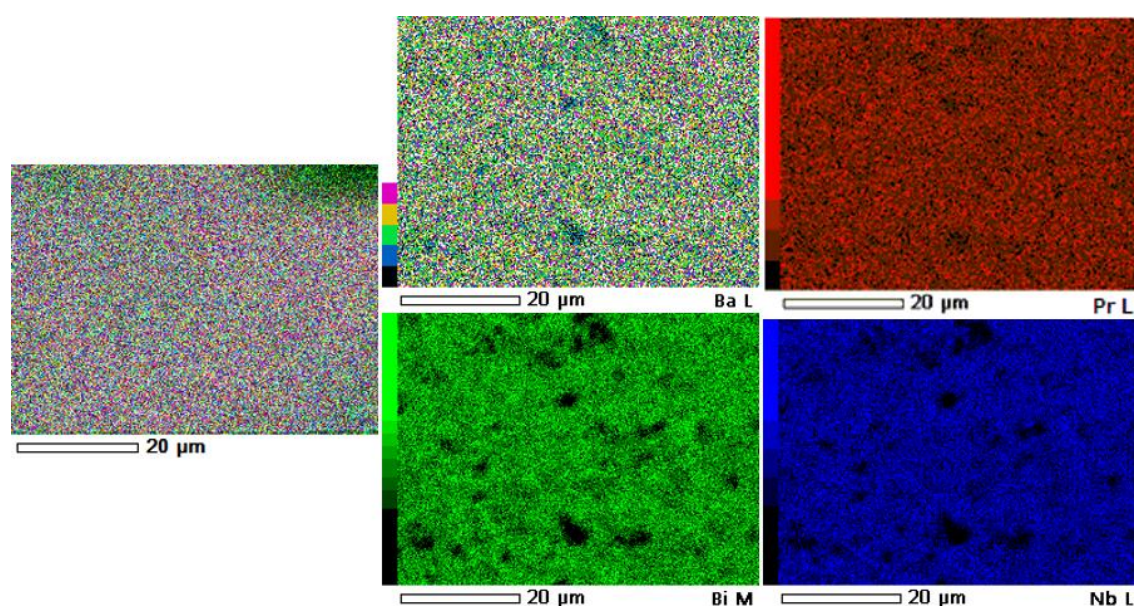
Rys.95. Widmo EDS ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+} .

Analiza jakościowa EDS jednoznacznie potwierdziła występowanie pików odpowiadających charakterystycznym pierwiastkom tworzącym badaną ceramikę. Wyniki analizy ilościowej zebrano w tabeli 25, zestawiając je jednocześnie z teoretyczną zawartością komponentów.

Tab.25. Teoretyczne i eksperymentalne zestawienie zawartości procentowej pierwiastków (podane w przeliczeniu na tlenki) budujących ceramikę $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_{9+x/2}$.

x (Pr)	Teoretyczna zawartość substratów [%]				Zawartość substratów z EDS [%]			
	BaO	Bi_2O_3	Nb_2O_5	Pr_2O_3	BaO	Bi_2O_3	Nb_2O_5	Pr_2O_3
0,02	0,02	21,8	52,6	30	0,02	20,6	51	27,9
0,04	0,04	21,4	52,6	30	0,04	19,3	51,1	29
0,06	0,06	20,9	52,6	30	0,06	18,8	50,6	29,8
0,08	0,08	20,5	52,6	30	0,08	19,5	51,4	27,7
0,10	0,1	20	52,6	30	0,1	18,7	50	29,4

Różnice pomiędzy uzyskanymi wartościami, a stechiometrią teoretyczną są niewielkie i mieszczą się w granicach błędu stosowanej metody. Otrzymane wyniki wskazują na wysoką jednorodność składu chemicznego otrzymanych materiałów ceramicznych. Zachodzi tylko pytanie, czy równie zadawalająca jest jednorodność rozkładu pierwiastków chemicznych tworzących badane materiały ceramiczne. W celu odpowiedzi na to pytanie wykonano tzw. mapping, uzyskując mapy rozkładu poszczególnych pierwiastków dla wszystkich omawianych materiałów ceramicznych domieszkowanych prazeodymem. Należy podkreślić, że ten typ pomiarów został wykonany dla kilkunastu różnych mikroobszarów próbek. Na rysunku 96 przedstawiono jako przykład, mapy pierwiastków wykonane dla przełomu ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ zawierającej jony prazeodymu dla ułamka molowego wynoszącego $x=0,06$.



Rys.96. Rozkład pierwiastków w ceramice $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami prazeodymu w podsięć A dla stężenia $x=0,06$.

Uzyskane wyniki były bardzo zbliżone i pozwoliły stwierdzić, iż ich rozkład na całej powierzchni przełomu jest homogeniczny.

6.2.5. Właściwości mechaniczne ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+}

Pomiary właściwości mechanicznych ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami prazeodymu zostały wykonane w temperaturze pokojowej przy użyciu metody pomiaru prędkości rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w materiale. Pomiary zostały wykonane w dwóch kierunkach: równoległym i prostopadłym do kierunku prasowania próbki podczas procesu technologicznego. Sposób postępowania w wyznaczeniu anizotropii był taki sam jak w przypadku próbek ceramicznych modyfikowanych jonami samaru. Własność tą wyznaczono w oparciu o wzór (18). Do wyznaczenia stałych materiałowych, takich jak moduł Younga, moduł sztywności czy współczynnik Poissona, posłużono się uśrednionymi wartościami prędkości rozchodzenia się fali podłużnej i poprzecznej. Zestawienie wyznaczonych właściwości mechanicznych zaprezentowano w tabeli 26.

Tab.26. Zestawienie właściwości mechanicznych ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+} w podsić A.

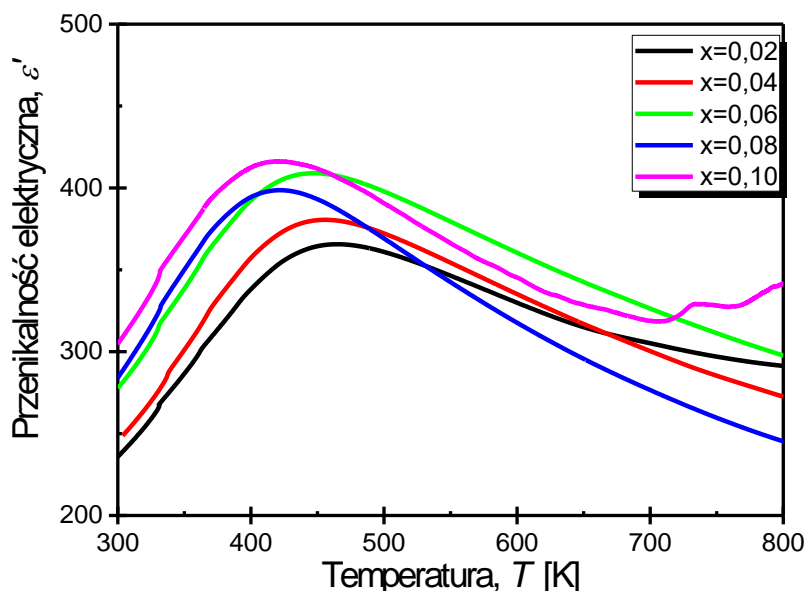
x (Pr)	Moduł Younga E [GPa]	Moduł sztywności G [GPa]	Współczynnik Poissona μ
0,00	76,07	31,20	0,219
0,02	92,13	42,72	0,312
0,04	128,08	51,25	0,249
0,06	113,30	45,03	0,258
0,08	116,44	46,73	0,246
0,10	129,41	51,32	0,257

Wyznaczone wartości stałych materiałowych dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami prazeodymu wskazują na poprawę właściwości mechanicznych materiału ceramicznego. Odnotowano wyraźny wzrost modułu Younga oraz modułu sztywności. Jednocześnie należy zauważyć, że wzrost ten nie wykazuje jednoznacznych korelacji z poziomem stężenia domieszki. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku materiałów domieszkowanych jonami samaru, tak i tu podczas analizy uzyskanych wyników należy pamiętać o wpływie zburzeń sieci krystalicznej na propagację fal ultradźwiękowych.

6.2.6. Właściwości dielektryczne ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami Pr^{3+}

6.2.6.1. Przenikalność elektryczna

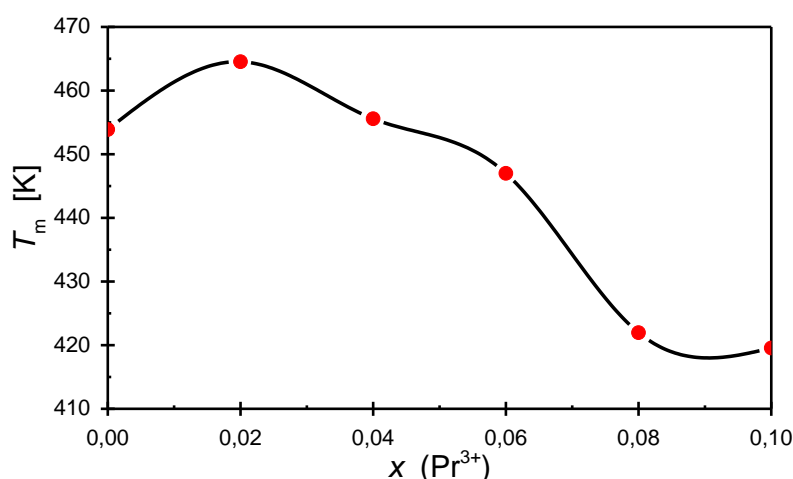
Kolejnym krokiem w poznaniu wpływu domieszki prazeodymu na właściwości ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ było poddanie próbek pomiarom temperaturowych zależności właściwości dielektrycznych. Analogicznie jak miało to miejsce w przypadku próbek zawierających jony samaru, tak i tu badania przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur od temperatury pokojowej do temperatury $T=800\text{K}$. Rysunek 97 przedstawia zależność przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury, ceramiki BBN domieszkowanej prazeodymem dla stężeń $x=0,02-0,10$ domieszki prazeodymu, zmierzonej w polu pomiarowym o częstotliwości $f=100\text{KHz}$.



Rys.97. Temperaturowa zależność części rzeczywistej przenikalności elektrycznej, ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami Pr^{3+} .

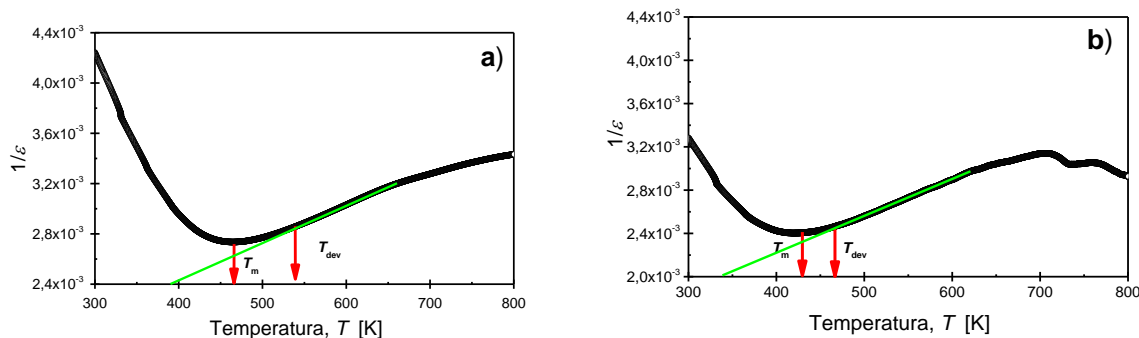
Analiza prezentowanych zależności temperaturowych przenikalności elektrycznej wskazuje, że wzrastające stężenie jonów prazeodymu wprowadzonych do próbki, powoduje stopniowy wzrost wartości ϵ w każdej z temperatur w zakresie od temperatury pokojowej do temperatury T_m , odpowiadającej maksimum przenikalności dielektrycznej. Warto również nadmienić, że w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej wartość przenikalności elektrycznej próbek modyfikowanych jest wyższa niż przenikalność próbki referencyjnej dla każdego rozpatrywanego stężenia. Tendencja zmienia się w zakresie temperatur nieznacznie

niższych od T_m - w tym wypadku wartość przenikalności elektrycznej jest wyższa od odnotowanej dla próbki referencyjnej dopiero dla stężenia $x=0,10$. Ponadto należy zauważyć silne przesunięcie maksimum przenikalności elektrycznej ku niższym temperaturom (rys.98). Przesunięcie to jest znacznie większe niż w przypadku domieszkowania podsięci A związku jonami samaru.



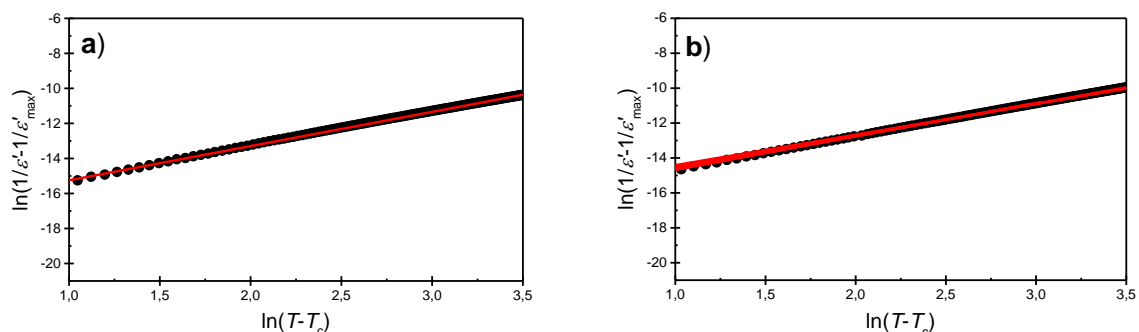
Rys.98. Zależność temperatury T_m wyznaczonej z pomiaru $\varepsilon'(T)$ od ułamka molowego domieszki prazeodymu.

Kształt temperaturowych charakterystyk przenikalności elektrycznej wskazuje na silne rozmycie przejścia fazowego i niemożność stosowania prawa Curie – Weissa w szerokim zakresie temperatur powyżej temperatury T_m . Podjęto więc próbę ilościowego opisu rozmycia poprzez wyznaczenie temperatury T_{dev} , począwszy od której stosowane jest prawo Curie - Weissa, jak również obliczenie parametru rozmycia, stosując opisane wcześniej (rozdział 2.2.), zmodyfikowane prawo Curie – Weissa (2). W pierwszym etapie analizy wykreślono zależność odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury. Przykłady takich zależności dla skrajnych wartości stężeń prazeodymu w materiale bazowym zostały przedstawione na rysunku 99. Temperatura T_{dev} dla próbki zawierającej prazeodym w stężeniu $x=0,02$ przyjmuje wartość $T=561\text{K}$ i wraz z dalszym wzrostem zawartość modyfikatora stopniowo maleje, aby dla ceramiki BBN zawierającej $x=0,10$ przyjąć wartość $T=485\text{K}$. Opisana tendencja jest zbieżna z zachowaniami odnotowanymi dla próbek domieszkowanych samarem (rozdział 6.1.6.1. niniejszej pracy) oraz wanadem [77].



Rys.99. Zależność temperaturowa odwrotności rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej wyznaczona dla procesu grzania, w polu pomiarowym o częstotliwości $f=100\text{kHz}$, dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami prazeodymu dla stężeń a) $x=0,02$ i b) $x=0,10$.

Analizując powyższe charakterystyki warto zauważyć, że temperatura T_{dev} , począwszy od której można zależność $1/\varepsilon(T)$ opisać prawem Curie - Weissa, ulega znacznemu obniżeniu. W zakresie temperatur, w którym zawodzi stosowność prawa Curie - Weissa, podjęto próbę dopasowania danych do zmodyfikowanego prawa Curie - Weissa. Przykład takiego dopasowania dla materiałów BBN domieszkowanych prazeodymem w ilościach odpowiednio $x=0,02$ i $x=0,10$ zamieszczono na rysunku 100.



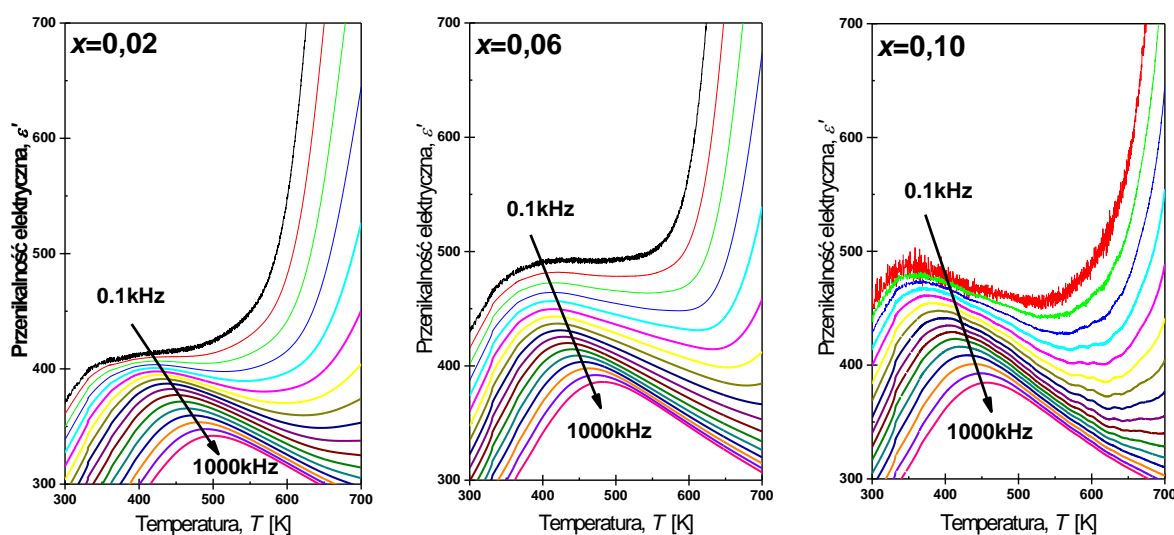
Rys.100. Wykres zależności $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'_{\text{max}})$ w funkcji $\ln(T - T_m)$ dla ceramiki BBN domieszkowanej prazeodymem w ilości a) $x=0,02$ i b) $x=0,08$ modyfikującym podsić A.

Tab.27. Parametr rozmycia γ dla różnych stężeń domieszki prazeodymu podstawianych w podsić A ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

x (Pr)	Parametr γ
0,00*[70]	1,45
0,02	1,95
0,04	1,73
0,06	1,73
0,08	1,75
0,10	1,64

Dyskutowane dopasowanie pozwoliło wyznaczyć parametr rozmycia γ . W przypadku najniższego stężenia domieszki prazeodymu obserwowany jest gwałtowny wzrost wartości parametru rozmycia γ (tabela 27). Jednakże należy podkreślić, że dalszy wzrost stężenia domieszki powoduje stopniowe zmniejszanie parametru γ . W tym miejscu nasuwa się pytanie, jak opisane wahania stopnia rozmycia maksimum przenikalności elektrycznej wpływają na właściwości relaksorowe ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. W celu zbadania tego zagadnienia przeprowadzono pomiary temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej w szerokim zakresie częstotliwości pola pomiarowego.

Na rysunku 101 zamieszczone zostały charakterystyki części rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej ϵ' w funkcji temperatury przeprowadzone dla pola pomiarowego z zakresu $f=0,1\text{kHz} - 1\text{MHz}$.



Rys.101. Temperaturowa zależność części rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami Pr^{3+} w podsić A dla pola pomiarowego z zakresu $f=0,1\text{kHz} - 1\text{MHz}$.

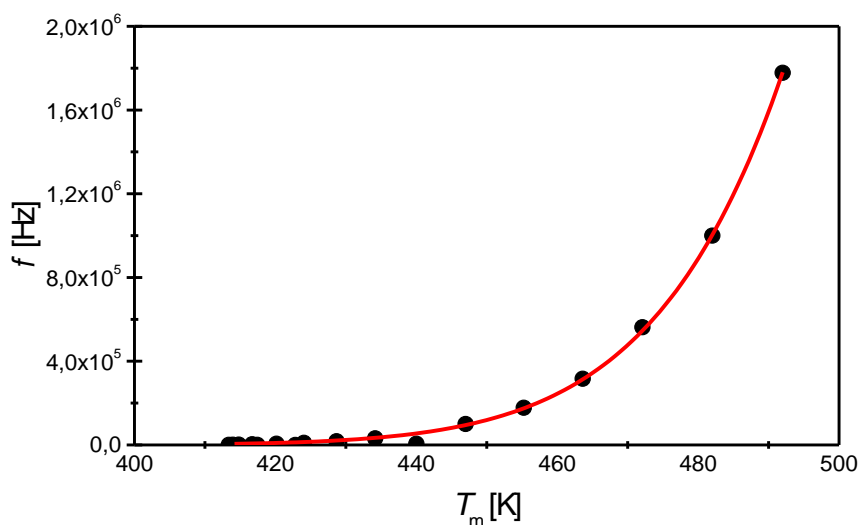
Podobnie jak to miało miejsce w przypadku ceramiki BBN domieszkowanej samarem, tak i w przypadku omawianych w niniejszym rozdziale materiałów ceramicznych domieszkowanych prazeodymem, krzywe prezentowane na rysunku 101 wskazują na istnienie silnej dyspersji częstotliwościowej, zarówno maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej $\Delta\epsilon_{\text{max}}$, jak i odpowiadającej jej temperatury ΔT_m . W celu porównania wielkości obu dyspersji posłużono się zdefiniowanymi w poprzednim rozdziale stopniami dyspersji $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ i ΔT_m . Wyznaczone wartości zebrano w tabeli 28. Ich analiza jednoznacznie wskazuje, że niewielka domieszka jonów prazeodymu powoduje znaczne obniżenie omawianej dyspersji częstotliwościowej, jednakże dla zawartości jonów prazeodymu na poziomie $x=0,08$ i $x=0,10$

obserwowany jest ponowny gwałtowny wzrost obu parametrów - dla największego dyskutowanego stężenia wartości obu parametrów znacznie przekroczyły wartości wyznaczone dla próbki referencyjnej.

Tab.28. Parametry ΔT_m i $\Delta \epsilon_{max}$ w funkcji koncentracji domieszki jonów prazeodymu podstawionych w podsić A struktury pseudoperowskitowej ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$.

x (Pr)	ΔT_m [K]	$\Delta \epsilon_{max}$
0,00 [70]	92,59	68
0,02	80,84	61,7
0,04	79,64	56,3
0,06	73,84	72,35
0,08	98,68	78,13
0,10	102	112,1

Analizę wyników pomiarów temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej, dla różnych częstotliwości pól pomiarowych, zakończyło wykreślenie dla wszystkich dyskutowanych materiałów ceramicznych charakterystyk częstotliwościowych temperatury T_m . Przykład takiej charakterystyki w formie $f(T_m)$ został przedstawiony na rysunku 102.



Rys.102. Przykładowa zależność T_m od częstotliwości pola pomiarowego uzyskana dla ceramiki BBN domieszkowanej prazeodymem dla ułamka molowego $x=0,02$. Czerwoną linią oznaczone zostało dopasowanie do równania Vogela - Fulchera.

Zależność $T_m(f)$ z powodzeniem opisano, wspomnianym już wcześniej, równaniem Vogela - Fulchera (3), co pozwoliło na wyznaczenie wartości temperatury zamrażania T_f i energii aktywacji E_a związanej z mechanizmem reorientacji momentów dipolowych dla

poszczególnych próbek. Wielkości wyznaczone z dopasowania danych pomiarowych do zależności Vogela - Fulchera zestawiono w tabeli 29.

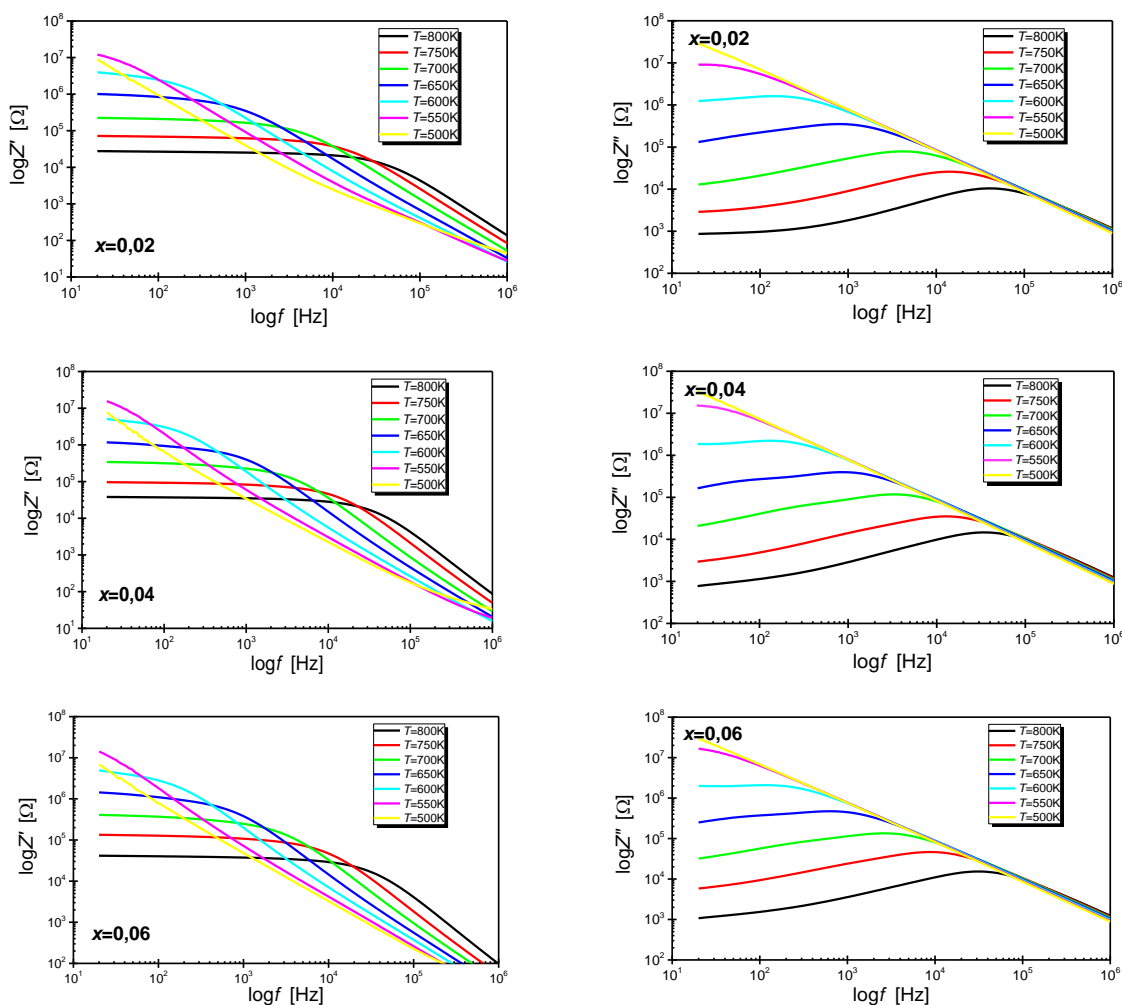
Tab.29. Zestawienie parametrów opisujących właściwości relaksorowe ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej kationami Pr^{3+} w podsięć A.

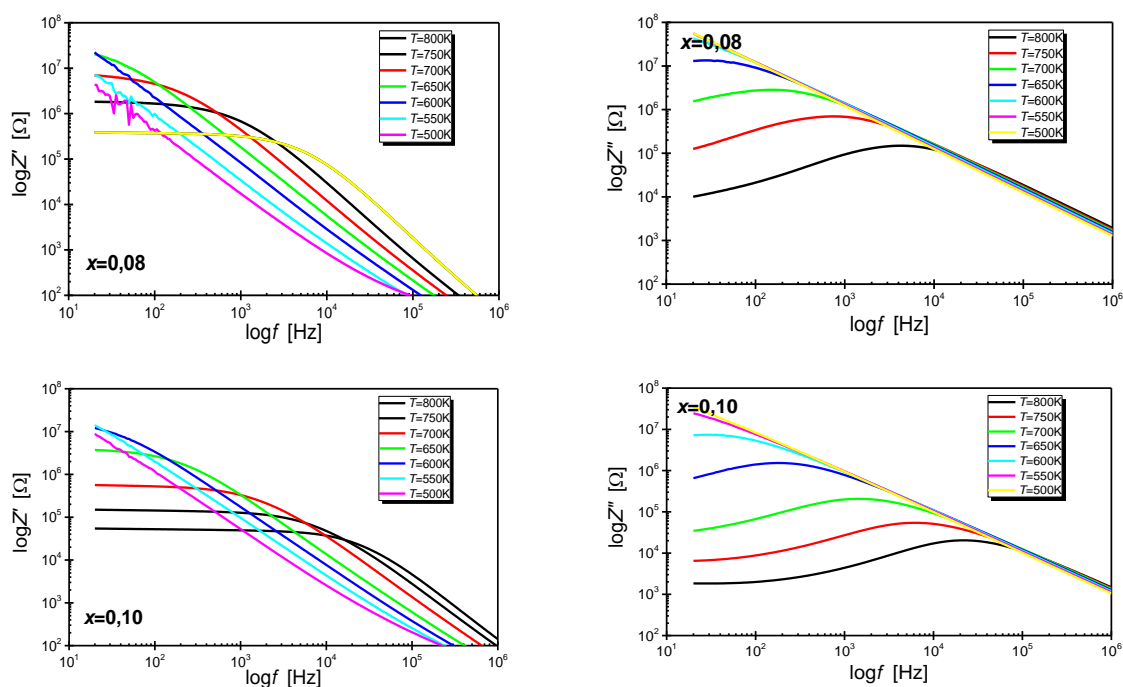
x (Pr)	T_m [K] 100 [kHz]	ϵ_{\max} 100 [kHz]	E_a [eV]	T_f [K]	f_0 [Hz]
0,00*[70]	456	406	0,46	170	$9,68 \cdot 10^{12}$
0,02	465	366	0,29	267	$3,87 \cdot 10^{11}$
0,04	456	381	0,26	240	$7,12 \cdot 10^{11}$
0,06	447	409	0,24	266	$1,96 \cdot 10^{11}$
0,08	422	399	0,23	246	$6,71 \cdot 10^{11}$
0,10	420	416	0,19	216	$2,56 \cdot 10^{10}$

Domieszka jonów prazeodymu powoduje znaczące zmniejszenie energii aktywacji związanej z reorientacją momentów dipolowych przy jednoczesnym zwiększeniu temperatury zamrażania T_m . Biorąc pod uwagę wzrost wartości temperatury T_f i obniżenie wartości temperatury T_{dev} można stwierdzić, że zawężeniu ulega temperaturowy zakres występowania właściwości typowych dla ferroelektrycznych relaksorów.

6.2.6.2. Spektroskopia impedancyjna

Jak już wspomniano we wcześniejszych rozdziałach, analiza mikrostrukturalna pozwala ocenić budowę ceramiki – kształt i rozmiar ziaren, wielkość obszarów granicznych, a także porowatość materiału. Jednak ten rodzaj badań nie daje żadnych informacji o właściwościach elektrycznych komponentów mikrostruktury. Należy pamiętać, że właściwości elektryczne ziaren i granic ziarnowych bywają diametralnie różne. Narzędziem do oceny ich właściwości elektrycznych jest spektroskopia impedancyjna. Jak już zostało to wspomniane w niniejszej pracy, na podstawie analizy uzyskanych widm impedancyjnych możliwym staje się zbudowanie elektrycznego modelu równoważnego, pozwalającego na identyfikację mechanizmów przewodnictwa. W niniejszym rozdziale omówione zostaną wyniki badań impedancyjnych ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej jonami prazeodymu, zostanie również podjęta próba zaproponowania modelu przewodnictwa elektrycznego. W pierwszym kroku analizy uzyskane wyniki zostały przedstawione w formie zależności części rzeczywistej i urojonej impedancji w funkcji częstotliwości pola pomiarowego (rys.103).



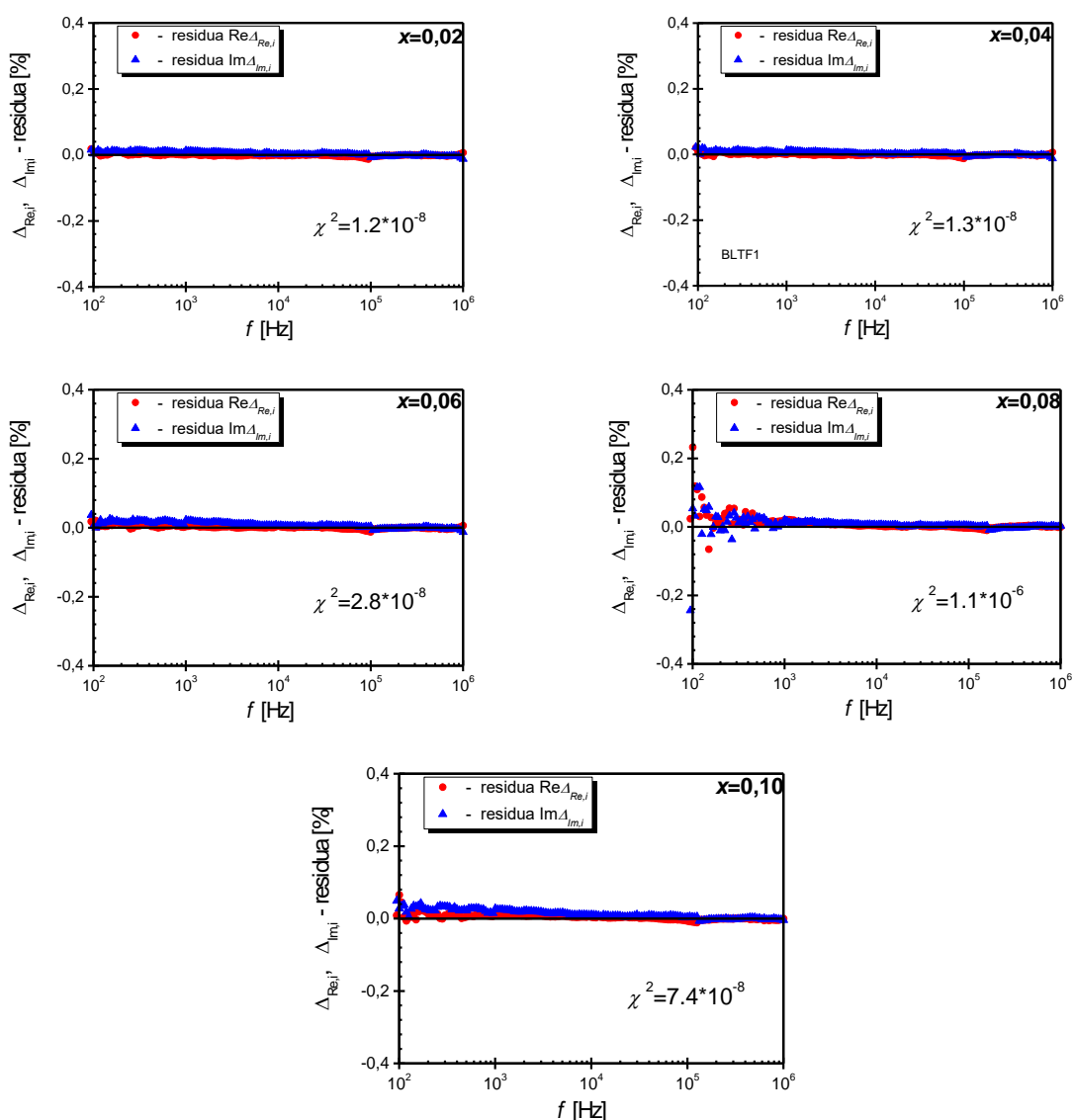


Rys.103. Zależność częstotliwościowa rzeczywistej i urojonej składowej impedancji ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej jonami prazeodymu zmierzona w wybranych temperaturach z zakresu $T=500\text{K} - 800\text{K}$.

Kształt zależności $\log Z'(\log f)$ (rys.103) wskazuje, że w obszarze niskich częstotliwości wartość części rzeczywistej impedancji maleje wraz ze wzrostem temperatury, co można tłumaczyć wzrostem przewodnictwa elektrycznego [155]. Ponadto wartość Z' maleje wraz ze wzrostem częstotliwości. Z kolei przebieg zależności $\log Z''(\log f)$ wskazuje, że wartość urojonej części impedancji początkowo wzrasta wraz ze wzrostem częstotliwości osiągając wartość maksymalną Z''_{\max} dla częstotliwości f_{\max} , a następnie stopniowo maleje. Dodatkowo prezentowane zależności wskazują, że wartości Z''_{\max} maleją wraz ze wzrostem temperatury, co niewątpliwie wiąże się z wywołanym wzrostem temperatury, obniżaniem rezystancji materiału. Warto również podkreślić, że szerokość połówkowa krzywej $\log Z''(\log f)$ jest większa od 1,2 dekady, co świadczy o odstępstwie własności omawianych materiałów od idealnego Debay'owskiego zachowania. Obserwowane w zakresie wysokich częstotliwości łączenie się charakterystyk $\log Z''(\log f)$ w jedną krzywą, wskazuje na dużą akumulację ładunku przestrzennego [156-157]. Według autorów pracy [158] maksima obserwowane na zależnościach $\log Z''(\log f)$ są związane z istnieniem relaksacji ładunku przestrzennego, charakterystycznej dla materiałów składających się z ziaren i granic ziarnowych. Natomiast przesunięcie częstotliwości f_{\max} ku wyższym wartościom wraz ze wzrostem temperatury można tłumaczyć hoppingowym modelem przewodnictwa występującym w tym materiale - szybkość

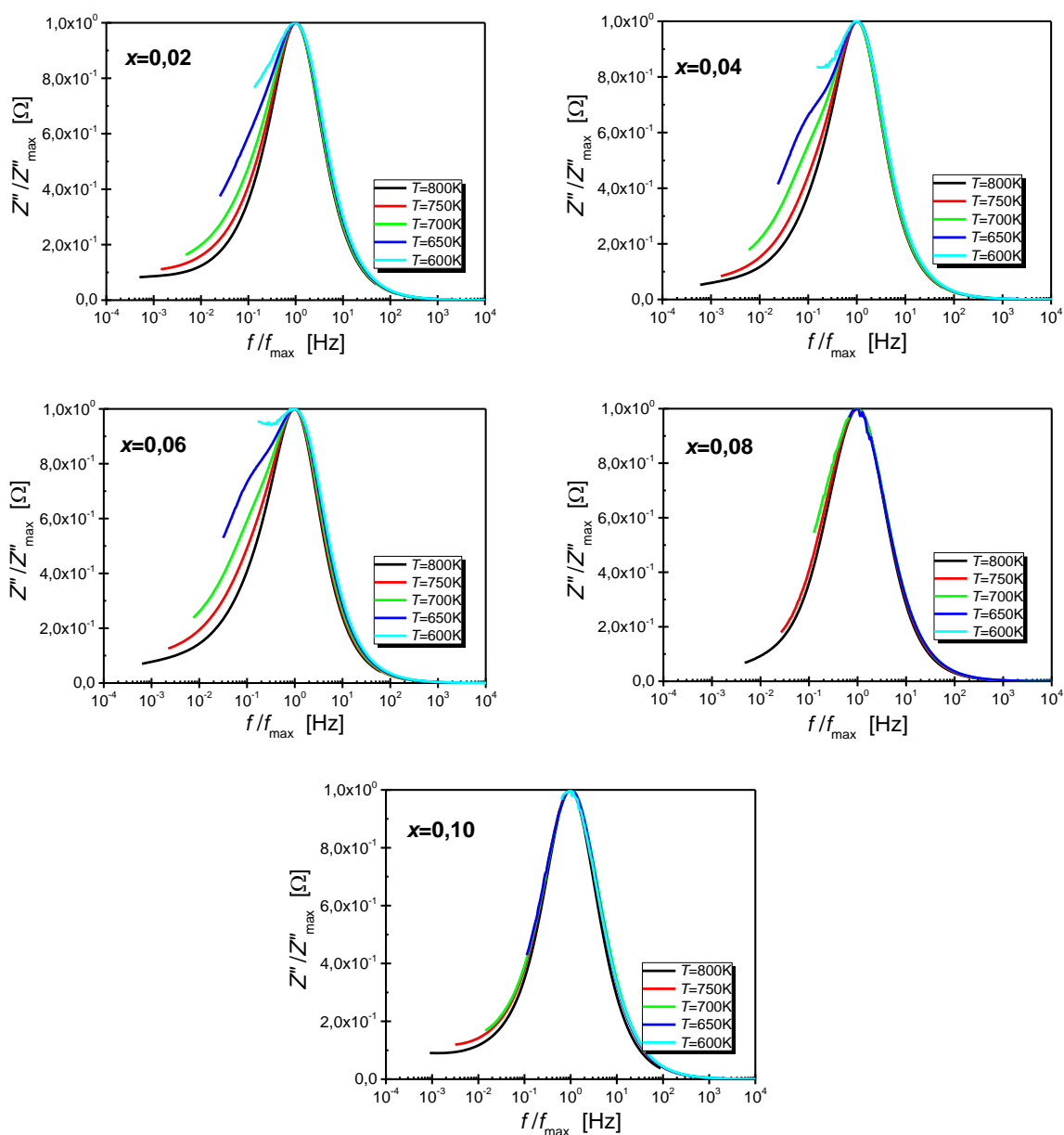
przeskoków nośników ładunku wzrasta wraz z temperaturą, co znacznie zmniejsza czas relaksacji ładunków ruchomych [158].

Wizualna analiza widm impedancyjnych przedstawionych na rysunku 99 wskazuje, że punkty pomiarowe układają się w gładkie krzywe, co sugeruje poprawność otrzymanych wyników. Aby w pełni zweryfikować spójność danych eksperymentalnych, wyniki pomiarów przetestowano przy użyciu zależności Kramersa – Kroninga (7), szerzej opisanej w rozdziale 4.4. niniejszej pracy. Przykładowe zależności omawianych residuów w funkcji częstotliwości wyznaczonych dla ceramiki BBN domieszkowanej jonami prazeodymu o różnym stężeniu przedstawiono na rysunku 104.



Rys.104. Zależność częstotliwościowa residuów części rzeczywistej i urojonej impedancji ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej prazeodymem dla ułamków molowych: $x=0,02$, $x=0,04$, $x=0,06$, $x=0,08$ i $x=0,10$.

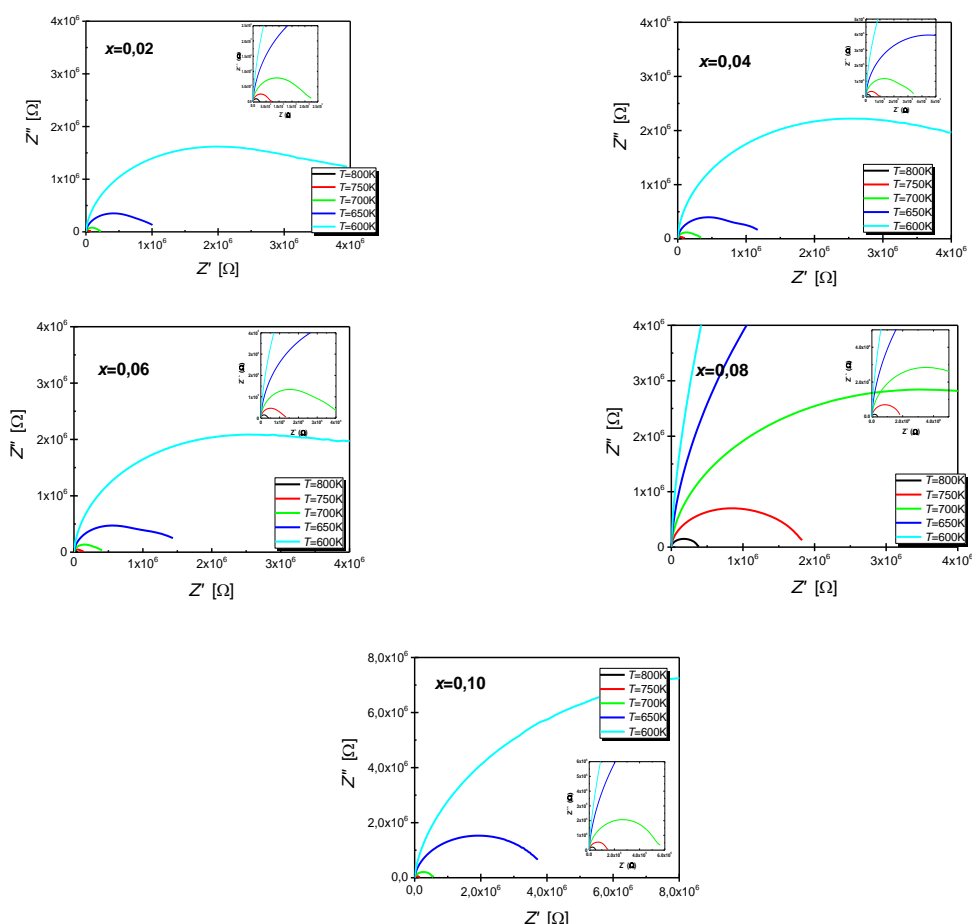
Kolejne punkty residualne układają się przypadkowo względem osi częstotliwości, ich wartość bezwzględna nie przekracza 0,5%, a wartość współczynnika χ^2 waha się od $1,2 \cdot 10^{-8}$ do $1,1 \cdot 10^{-6}$. Fakty te wskazują jednoznacznie, że otrzymane dane eksperymentalne są spójne. Podobne zależności otrzymano dla pozostałych widm impedancyjnych zmierzonych w zakresie temperatur od $T=(500-823)K$. Pozytywny test spójności danych pozwolił na podjęcie dalszych kroków w analizie otrzymanych danych impedancyjnych. W kolejnym kroku zostały wykreślone zależności parametru Z''/Z''_{max} (tzw. znormalizowanej części urojonej impedancji) w funkcji znormalizowanej częstotliwości (f/f_{max}).



Rys.105. Znormalizowana część urojona impedancji Z''/Z''_{max} ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$ przedstawiona w funkcji znormalizowanej częstotliwości f/f_{max} .

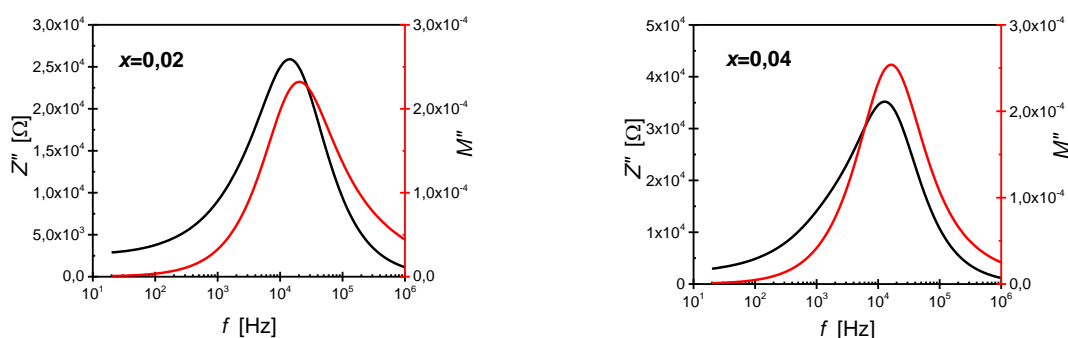
Charakterystyki zamieszczone na rysunku 105 wskazują, że wspomniana wcześniej szerokość połówkowa maleje wraz ze wzrostem temperatury dla składów z niską zawartością prazeodymu (do stężenia domieszki $x=0,06$). Szerokość połówkowa składów z większą zawartością domieszki jest praktycznie niezależna od temperatury, co pozwala przypuszczać, że zachodzące w materiale procesy relaksacyjne są niezależne od temperatury, co w konsekwencji skutkuje występowaniem jednego mechanizmu odpowiedzialnego za te procesy [159-161]. Ponadto wartym zauważenia jest fakt łączenia się zależności $Z''/Z''_{\max}(f/f_{\max})$ w jedną krzywą w wysokim zakresie częstotliwości, co potwierdza, wspomnianą już wcześniej, dużą kumulację ładunku przestrzennego w materiale [162].

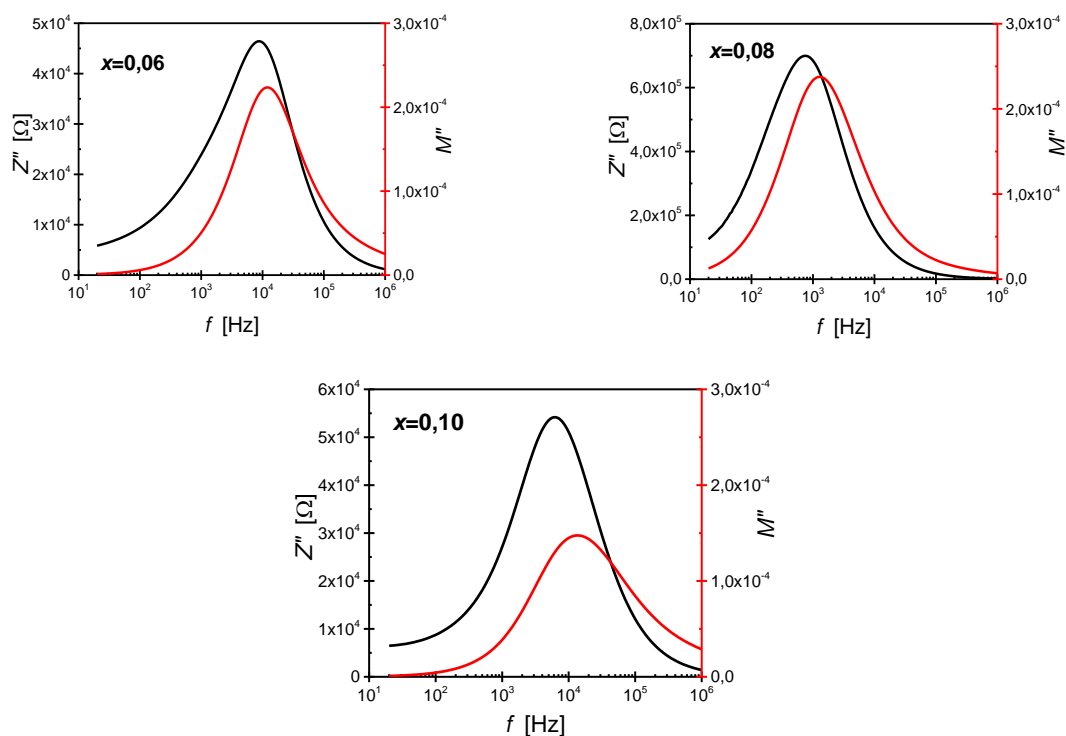
Dobór odpowiedniego zastępczego układu elektrycznego znacznie ułatwia wykreślenie zależności Nyquista, czyli charakterystyk części urojonej impedancji w funkcji jej części rzeczywistej. Taki rodzaj charakterystyk dla wybranych temperatur został zamieszczony na kolejnym rysunku (rys.106).



Rys.106. Wykres zależność urojonej części impedancji (Z'') od jej części rzeczywistej (Z') dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej prazeodymem wykonany w kilku wybranych temperaturach z zakresu $T=(500-823)\text{K}$.

Kształty zależności, które zaprezentowano na rysunku 106, znacznie odbiegają od tych zaproponowanych przez Debye'a. Dzieje się tak dlatego, że w modelu Debye'a zakładane jest istnienie jednego procesu relaksacji charakteryzującego się odpowiednim czasem relaksacji. Fakt ten pociąga za sobą istnienie idealnie wyśrodkowanego na osi Z' półkola. Półkola widoczne na omawianym rysunku są wyraźnie zdeformowane, a ich środek jest znacznie przesunięty poniżej osi odpowiadającej części rzeczywistej impedancji – jest to konsekwencja nałożenia się dwóch zjawisk relaksacyjnych charakteryzujących się różnymi czasami relaksacji [163]. Zjawiska te są związane z dwoma komponentami mikrostruktury, mianowicie z ziarnami i granicami ziarnowymi. W konsekwencji, gdy chcemy opisać właściwości elektryczne badanego materiału za pomocą zastępczego układu elektrycznego, wybieramy układ składający się z dwóch połączonych szeregowo klasycznych elementów Voigta. Na pojedyncze elementy Voigta składają się połączone równolegle opornik i kondensator. Pierwszy element opisuje właściwości elektryczne wnętrza ziaren, natomiast drugi opisuje granice ziarnowe. Takie podejście do opisu impedancji materiałów, w których w przewodnictwie partycypują zarówno ziarna jak i ich granice znane jest pod nazwą modelu cegieł (z ang. Brick Layer Model) [131, 132]. Jego szczegóły zostały opisane w rozdziale 6.1.6. niniejszej pracy. Dodatkowym atutem przemawiającym za zastosowaniem właśnie tego modelu jest kształt charakterystyk części urojonej impedancji i modułu elektrycznego w funkcji częstotliwości. Na rysunku 107 przedstawiono przykładowe charakterystyki częstotliwościowe części urojonej impedancji i modułu elektrycznego odpowiadające temperaturze.

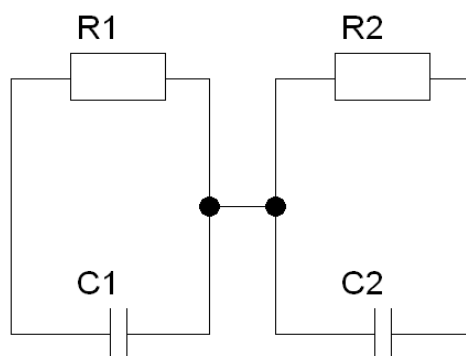




Rys.107. Charakterystyki częstotliwościowe części urojonej impedancji i modułu elektrycznego odpowiadające temperaturze dla różnych stężeń domieszki Pr^{3+} .

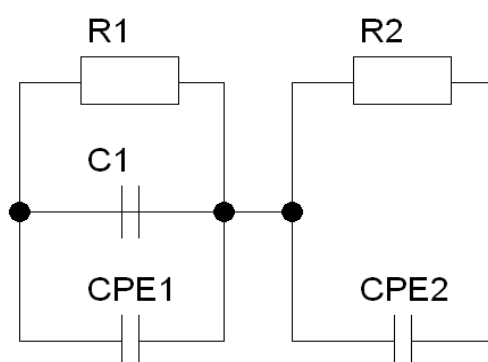
Wszystkie prezentowane krzywe charakteryzują się wyraźnym maksimum, jednakże częstotliwość odpowiadająca maksimum związanym z zależnością $Z''(f)$ leży poniżej częstotliwości odpowiadającej maksimum $M''(f)$. Rozdzielenie częstotliwości odpowiadających maksimum M'' i Z'' wskazuje, że proces relaksacji jest zdominowany przez transport nośników ładunku na krótkie odległości i nie spełnia wymagań charakterystycznych dla zachowań opisanych modelem Debye'a [162, 164-166]. Ponadto takie zachowanie wyklucza występowanie w materiale jednego procesu relaksacyjnego [158, 167].

W kolejnym kroku analizy wyników pomiarów spektroskopii impedancyjnej przystąpiono do procesu dopasowywania układu zastępczego do uzyskanych rezultatów. W pierwszej kolejności starano się dopasować dane pomiarowe do układu zastępczego zawierającego dwa klasyczne elementy Voigta (rys.108). Uzyskane dopasowania charakteryzowały się bardzo dużą wartością parametru χ^2 , co wskazywało na ich złą jakość.



Rys.108. Układ składający się z dwóch klasycznych połączonych ze sobą szeregowo elementów Voigta.

Dlatego też, zgodnie z procedurami opisanymi w literaturze [167, 168], pojemności w układzie zastępczym zastąpiono stałofazowymi elementami CPE. Jakość dopasowania poprawiła się, jednak nie była ona jeszcze zadawalająca. Kolejnym krokiem w doborze elektrycznego układu zastępczego było dodanie do gałęzi opisującej właściwości ziaren dodatkowej pojemności wpiętej równolegle (rys.109).



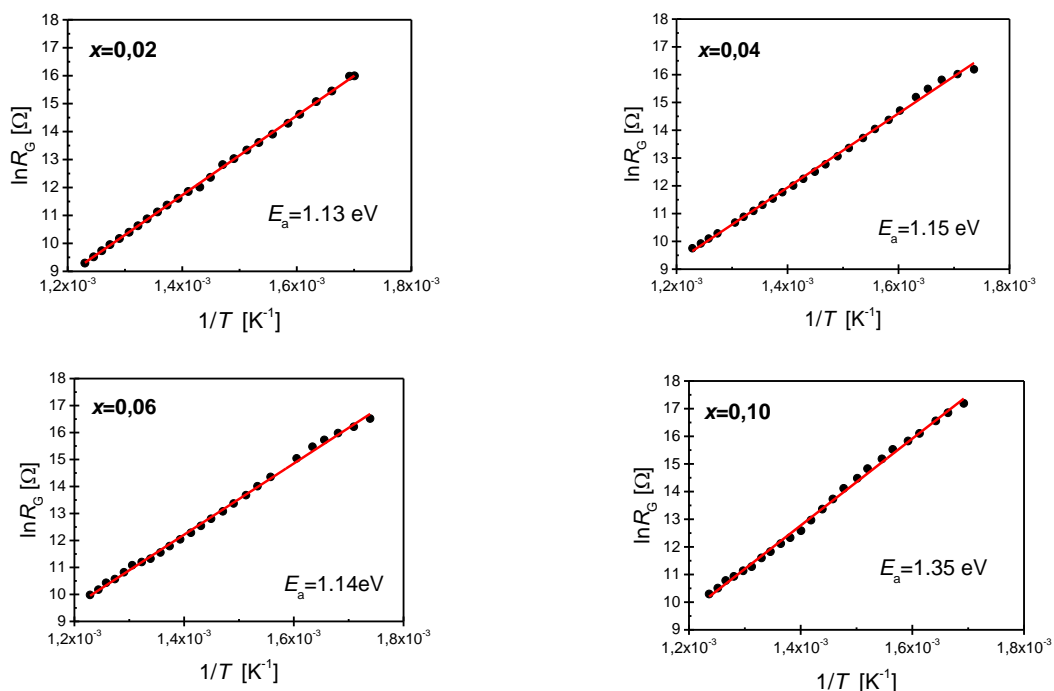
Rys.109. Układ składający się z dwóch zmodyfikowanych elementów Voigta połączonych szeregowo.

Tak zmodyfikowany układ charakteryzował się najmniejszą wartością parametru χ^2 , co wskazuje na dobrą jakość dopasowania. Fakt ten zaważył na decyzji użycia właśnie tego układu do dalszej analizy wyników impedancyjnych, co pozwoliło na wyznaczenie pojemności i oporu ziaren oraz granic ziarnowych. W tabeli 30 przedstawiono przykładowe wartości parametrów opisujących elementy składowe rozpatrywanych elektrycznych układów zastępczych w dwóch wybranych temperaturach.

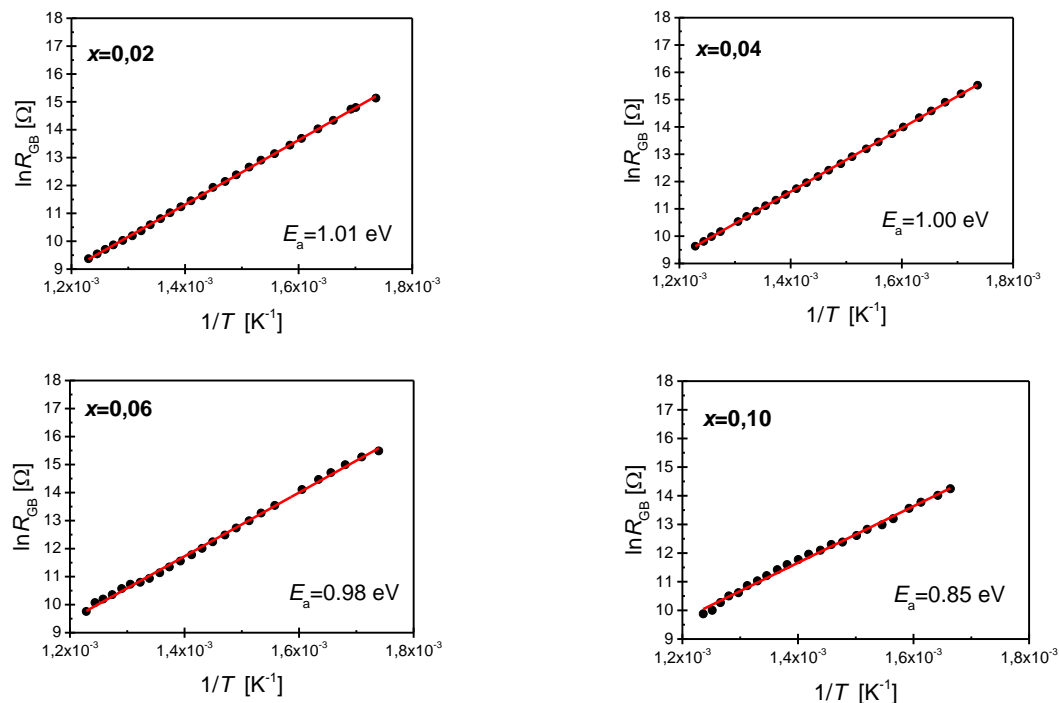
Tab.30. Parametry elementów składowych zastosowanego obwodu elektrycznego dla odpowiedzi impedancyjnej ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ domieszkowanej jonami Pr³⁺ w podsięć A w temperaturach $T=600\text{K}$ i $T=800\text{K}$.

Element	Parameter	$T=800\text{K}$				
		$x=0,02$	$x=0,04$	$x=0,06$	$x=0,08$	$x=0,10$
R1	Value [Ω]	13613	20446	26273	314920	36673
	Relative error [Ω]	58,67	178	491	1693	419
	Absolute error [%]	0,43	0,87	1,22	0,54	1,14
CPE-T	Value [F]	$5,99 \cdot 10^{-7}$	$3,64 \cdot 10^{-7}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$2,38 \cdot 10^{-8}$	$1,43 \cdot 10^{-8}$
	Relative error [F]	$2,31 \cdot 10^{-8}$	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$7,81 \cdot 10^{-13}$	$9,11 \cdot 10^{-10}$	$5,36 \cdot 10^{-10}$
	Absolute error [%]	3,87	2,80	0,41	3,83	3,73
CPE-P	Value [a.u.]	0,38	0,39	0,38	0,38	0,5451
	Relative error [a.u.]	0,0032	0,0029	0,008	0,0031	0,0022
	Absolute error [%]	0,84	0,74	6,2	0,83	0,41
C	Value [F]	$2,88 \cdot 10^{-10}$	$3,27 \cdot 10^{-10}$	$1,25 \cdot 10^{-10}$	$9,06 \cdot 10^{-11}$	$9,921 \cdot 10^{-11}$
	Relative error [F]	61,55	$5,85 \cdot 10^{-12}$	$5,16 \cdot 10^{-13}$	$3,97 \cdot 10^{-13}$	$3,27 \cdot 10^{-13}$
	Absolute error [%]	0,70	1,79	0,41	0,44	0,33
R2	Value [Ω]	13989	18166	23729	79871	22069
	Relative error [Ω]	61,88	169	416	1850	452
	Absolute error [%]	0,44	0,93	1,75	2,32	2,04
CPE-T	Value [F]	$4,196 \cdot 10^{-10}$	$2,48 \cdot 10^{-10}$	$4,74 \cdot 10^{-11}$	$1,14 \cdot 10^{-9}$	$3,47 \cdot 10^{-10}$
	Relative error [F]	$4,75 \cdot 10^{-12}$	$2,08 \cdot 10^{-12}$	$1,44 \cdot 10^{-11}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$	$6,37 \cdot 10^{-12}$
	Absolute error [%]	1,13	0,84	30	2,20	1,84
CPE-P	Value [a.u.]	0,96	0,99	0,97	0,98	0,97
	Relative error [a.u.]	0,0007	0,0006	0,04	0,002	0,004
	Absolute error [%]	0,08	0,06	4,12	0,18	0,41
	χ^2	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^{-5}$
Element	Parameter	$T=600\text{K}$				
		$x=0,02$	$x=0,04$	$x=0,06$	$x=0,08$	$x=0,10$
R1	Value [Ω]	$5,13 \cdot 10^6$	$5,33 \cdot 10^6$	$6,7743 \cdot 10^6$	$2,6679 \cdot 10^7$	$2,0817 \cdot 10^7$
	Relative error [Ω]	494494	95650	91936	$1,24 \cdot 10^5$	$1,26 \cdot 10^5$
	Absolute error [%]	0,97	1,79	1,36	0,45	0,61
CPE-T	Value [F]	$2,86 \cdot 10^{-8}$	$3,18 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^{-8}$	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$1,42 \cdot 10^{-9}$
	Relative error [F]	$6,44 \cdot 10^{-10}$	$9,21 \cdot 10^{-10}$	$4,24 \cdot 10^{-10}$	$1,62 \cdot 10^{-11}$	$3,16 \cdot 10^{-11}$
	Absolute error [%]	2,25	2,90	2,87	2,34	2,22
CPE-P	Value [a.u.]	0,41	0,46	0,52441	0,54	0,5874
	Relative error [a.u.]	0,003	0,0044	0,0041	0,004	0,0028
	Absolute error [%]	0,73	0,97	0,79	0,66	0,47
C	Value [F]	$3,48 \cdot 10^{-10}$	$4,80 \cdot 10^{-10}$	$3,89 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-10}$	$1,372 \cdot 10^{-10}$
	Relative error [F]	1,17	$2,63 \cdot 10^{-12}$	$2,44 \cdot 10^{-12}$	$4,68 \cdot 10^{-13}$	$8,59 \cdot 10^{-13}$
	Absolute error [%]	0,34	0,55	0,63	0,44	0,62
R2	Value [Ω]	$1,6833 \cdot 10^6$	$2,1603 \cdot 10^6$	$2,4574 \cdot 10^6$	$1,2728 \cdot 10^6$	$1,5381 \cdot 10^6$
	Relative error [Ω]	7437	6414	9826	$1,09 \cdot 10^4$	$1,45 \cdot 10^4$
	Absolute error [%]	0,44	0,30	0,4	0,86	0,92
CPE-T	Value [F]	$5,60 \cdot 10^{-10}$	$3,14 \cdot 10^{-10}$	$3,74 \cdot 10^{-10}$	$2,84 \cdot 10^{-8}$	$5,636 \cdot 10^{-8}$
	Relative error [F]	$3,73 \cdot 10^{-12}$	$1,48 \cdot 10^{-12}$	$2,15 \cdot 10^{-12}$	$1,10 \cdot 10^{-10}$	$2,68 \cdot 10^{-10}$
	Absolute error [%]	0,67	0,47	0,58	0,38	0,48
CPE-P	Value [a.u.]	0,96	0,99	0,98015	0,89929	0,81243
	Relative error [a.u.]	0,0003	0,0003	0,0005	0,031	0,023
	Absolute error [%]	0,036	0,031	0,049	3,41	2,77
	χ^2	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$4,55 \cdot 10^{-5}$	$6,67 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$

Uzyskane oporności ziaren i granic ziarnowych w poszczególnych temperaturach pozwoliły wyznaczyć zależności $\ln R_G(1/T)$ i $\ln R_{GB}(1/T)$ (rys.110-111).



Rys.110. Zależność logarytmu naturalnego z wartości oporności ziaren (R_G) otrzymanych z analizy spektrów impedancyjnych w funkcji odwrotności temperatury.



Rys.111. Zależność logarytmu naturalnego z wartości oporności granic ziarnowych (R_{GB}) otrzymanych z analizy spektrów impedancyjnych w funkcji odwrotności temperatury.

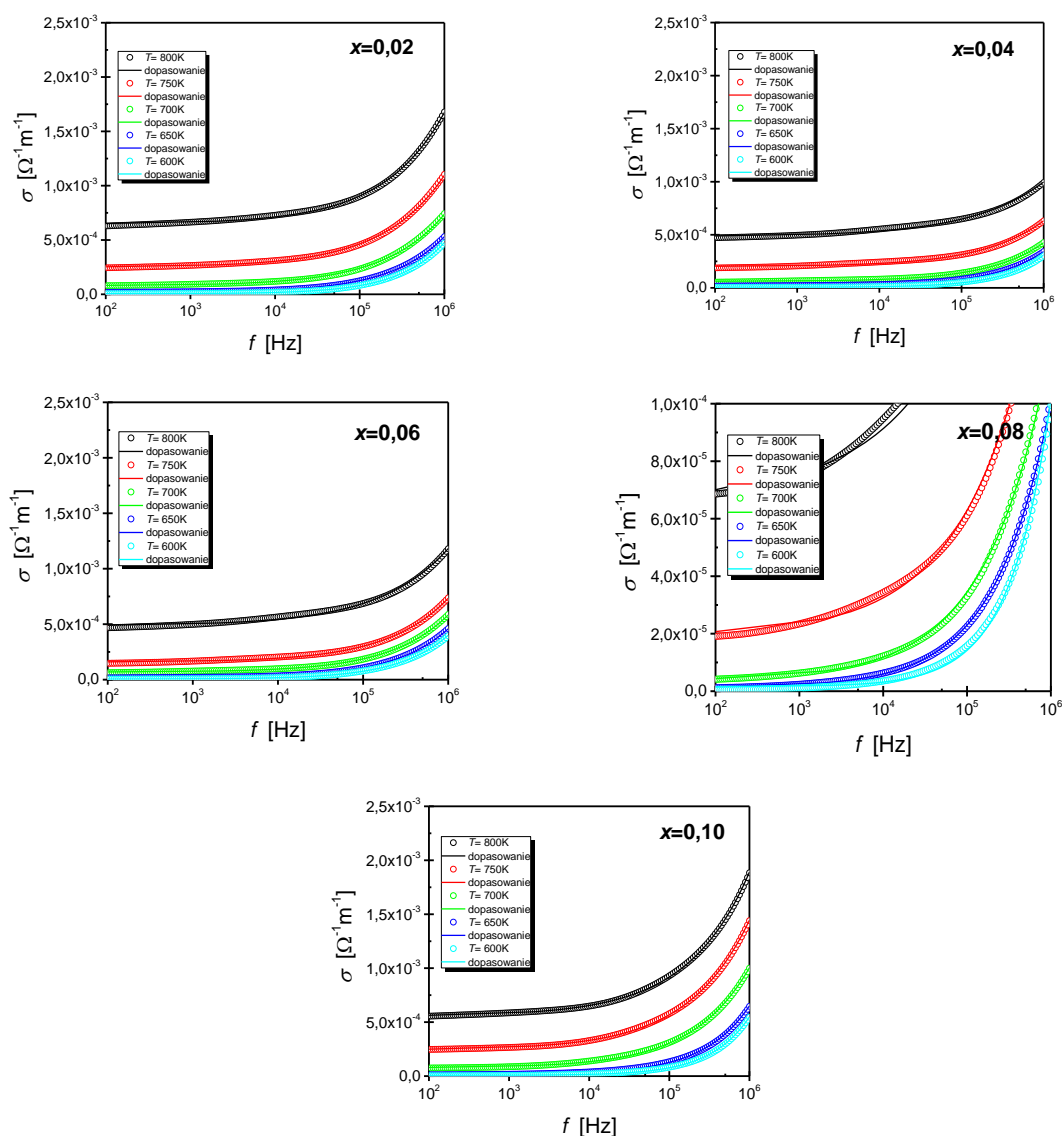
Liniowy charakter zależności wskazuje na aktywacyjną formę procesów przewodnictwa. W oparciu o zależność Arrheniusa (3), która została szerzej opisana w rozdziale 2.2., wyznaczono energię aktywacji procesu przewodnictwa zarówno ziaren E_G , jak i granic ziarnowych E_{GB} (tabela 31).

Tab.31. Wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa w ziarnach i granicach ziarnowych.

x (Pr)	E_G [eV]	E_{GB} [eV]
0,02	1,13	1,00
0,04	1,15	1,00
0,06	1,14	0,98
0,08	1,44	0,95
0,10	1,35	0,85

Energia aktywacji E_G procesu przewodnictwa w ziarnach dla niemodyfikowanej ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$ wynosi $E_G=1\text{eV}$ [120]. Wzrost stężenia prazeodymu podnosi tę wartość. Natomiast wartość energii aktywacji przewodnictwa w granicach ziarnowych spada od wartości $E_{GB}=0,98\text{eV}$ dla czystej ceramiki BBN [120] do wartości $E_{GB}=0,85\text{eV}$ dla ceramiki BBN modyfikowanej prazeodymem o ułamku molowym $x=0,10$. W przypadku czystej ceramiki BBN wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa w ziarnach i granicach ziarnowych są zbliżone, co pozwala przypuszczać, że kontakt elektryczny dwóch omawianych komponentów mikrostruktury jest prawie ciągły (jednorodny) [46, 70, 73, 74]. Różnica między wartościami dwóch omawianych energii staje się już widoczna w przypadku najniższego rozpatrywanego stężenia prazeodymu – energia aktywacji związana z ziarnami wzrasta, podczas gdy energia związana z granicami ziarnowymi maleje. Obserwowane różnice pogłębiają się wraz ze wzrostem zawartości prazeodymu, co wskazuje, że za proces przewodnictwa w ceramikach zawierających wysokie stężenie domieszki w dużej mierze odpowiadają granice ziarnowe, czyli miejsca, gdzie gromadzą się różnego typu defekty i niedoskonałości struktury.

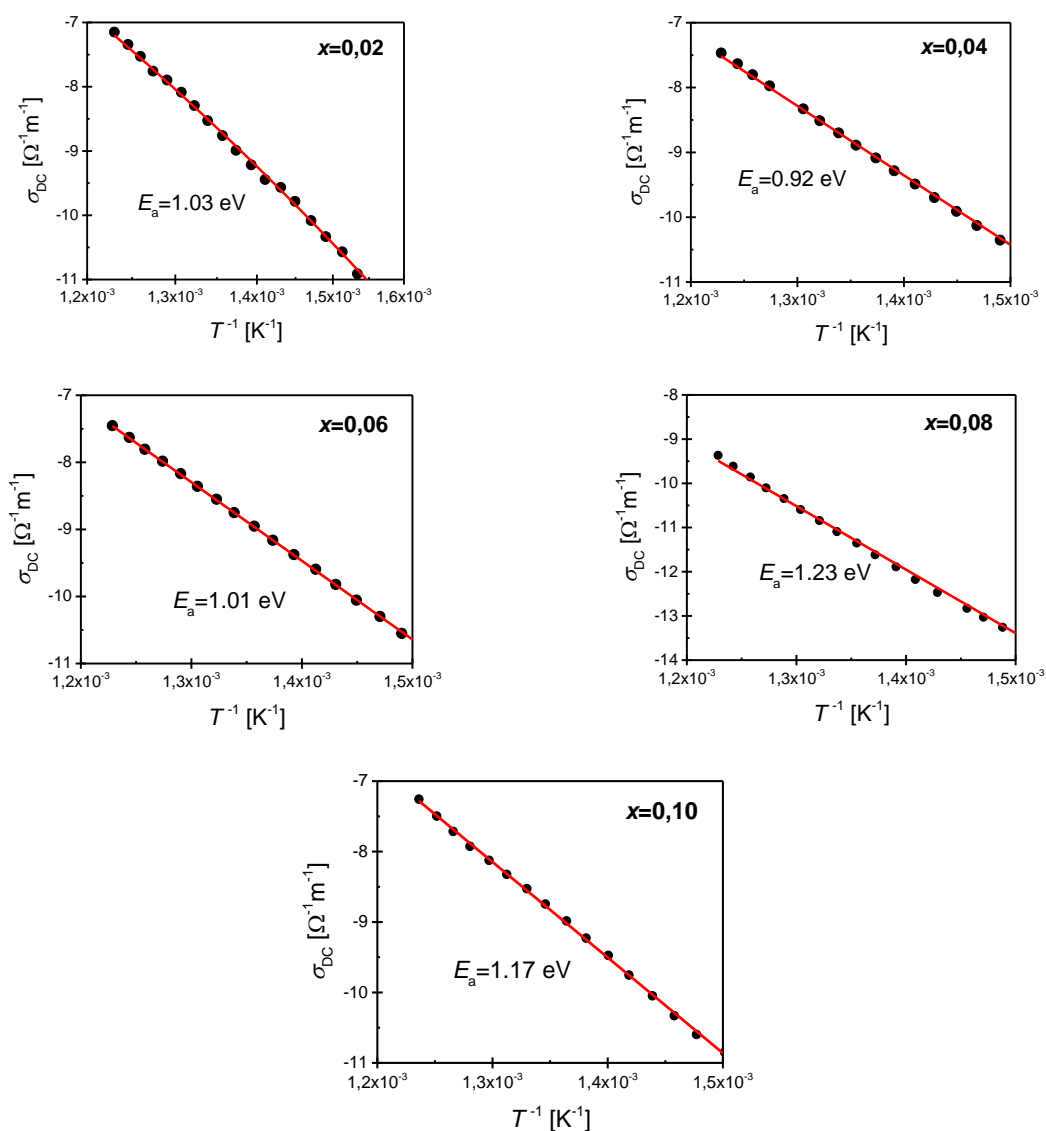
W kolejnym kroku, stosując wzór (4), szczegółowo omówiony w rozdziale 2.2., wyznaczono częstotliwościowe zależności przewodności w wybranych temperaturach (rys.112).



Rys.112. Zależność częstotliwościowa przewodności właściwej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej prazeodymem.

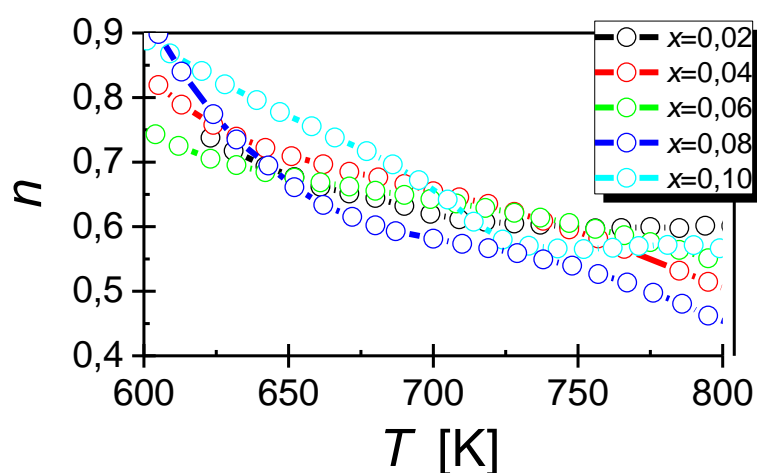
Na częstotliwościowej zależności przewodności, prezentowanej na rysunku 112, można wyróżnić dwa regiony. Pierwszy z nich odpowiada zakresowi niskich częstotliwości – przewodnictwo w ich zakresie ma praktycznie stałą wartość. Można więc powiedzieć, że dominuje w nim przewodnictwo stałoprądowe, które jest związane głównie z przesunięciem nośników ładunku. Po osiągnięciu pewnej częstotliwości granicznej f_H , pojawia się dyspersja związana z przewodnictwem zmiennoprądowym obserwowanym w zakresie wysokich częstotliwości. Wspomniana częstotliwość graniczna zwana jest częstotliwością hoppingową. Jest ona związana z obecnością tzw. hoppingowego mechanizmu przewodnictwa, który szerzej był omówiony w poprzednim rozdziale. Częstotliwościową zależność przewodnictwa można w tej sytuacji opisać prawem Jonschera, przytoczonym we wspomnianym rozdziale. Dopasowanie otrzymanych wyników $\sigma(f)$ do powyższego prawa pozwoliło wyznaczyć wartość

przewodnictwa stałoprądowego oraz wykładnika n . Zależność logarytmu naturalnego z części stałoprądowej przewodności elektrycznej od odwrotności temperatury ma charakter liniowy, co pozwoliło zastosować klasyczne prawo Arrheniusa i wyznaczyć energię aktywacji procesu przewodnictwa stałoprądowego. Wartości wyznaczonej energii podano na rysunku 113. Dla niskich zawartości prazeodymu wartości wyznaczonych energii są zbliżone do wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa granic ziarnowych, co może sugerować, że główny ciężar przewodnictwa w tym przypadku spoczywa właśnie na tym elemencie mikrostruktury. Dalszy wzrost zawartości modyfikatora powoduje wzrost wartości energii aktywacji przewodnictwa stałoprądowego, co może sugerować znaczniejsze włączenie w ten proces obszarów ziaren.



Rys.113. Częstotliwościowa zależność przewodnictwa stałoprądowego od temperatury T^{-1} ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ domieszkowanej prazeodymem.

Nie można w tym miejscu zapomnieć o wyznaczonym z prawa Jonchera wykładniku n , który pełni niebagatelną rolę w procesie określania mechanizmu przewodnictwa, co szerzej zostało omówione w poprzednim rozdziale. W przypadku ceramiki domieszkowanej prazeodymem wykładnik n maleje wraz ze wzrostem temperatury (rys.114), co wskazuje, że zgodnie z modelem skorelowanej bariery (correlated barrier hopping (CBH)), studnie potencjału kulombowskiego zachodzą na siebie. Takie nałożenie studni potencjału powoduje obniżenie efektywnej wysokości bariery i ułatwia przeskok pojedynczego elektronu między sąsiednimi położeniami [148, 151-152]. Odstępstwem od opisanego zachowania są temperaturowe zależności wykładnika n dla ceramiki domieszkowanej prazeodymem o stężeniu $x=0,02$ i $x=0,10$. W tych materiałach powyżej temperatury $T=700\text{K}$ wykładnik n oscyluje wokół stałej wartości.



Rys.114. Temperaturowa zależność wykładnika n (prawo Jonchera) dla ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ze zmodyfikowaną jonami prazeodymu podsięcią A.

7. PODSUMOWANIE

Celem przedstawianej pracy doktorskiej było opracowanie procesu technologicznego oraz wytworzenie ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ modyfikowanej pierwiastkami ziem rzadkich tj. samarem i prazeodymem. Materiał badań domieszkowano zarówno w podsieć A jak i w warstwy bizmutowo - tlenowe. Niezwykle istotne było uzyskanie ceramiki jednofazowej o niskim stężeniu defektów, cechującej się wysoką homogenicznością składu chemicznego. Zarówno literatura przedmiotu jak i badania własne wskazały jasno, że wprowadzenie obcych kationów do struktury ceramiki niobianu bizmutu poprawia spiekalność oraz znacznie wpływa na jego właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne, między innymi poprzez zmniejszenie rozrostu ziaren przy jednoczesnym zwiększeniu gęstości. Te zmiany silnie wpływają na właściwości elektryczne. Modyfikatory w znaczącym stopniu zmieniają wartość przenikalności elektrycznej, rzutują również na cechy relaksacyjne materiału, a także na mechanizmy odpowiedzialne za przewodnictwo stałe i zmiennoprądowe.

Materiały ceramiczne omawiane w niniejszej pracy zostały wytworzone w postaci cienkich dysków w oparciu o metodę reakcji syntezy w fazie stałej. Proces przebiegał w ramach spiekania bezciśnieniowego w atmosferze powietrza. Optymalne warunki syntezy zostały określone w oparciu o studia literaturowe oraz zespół metod analizy termicznej (czyli termograwimetrię TG, termograwimetrię różnicową DTG i różnicową analizę termiczną DTA). Wyniki badań termicznych wskazały, że we wszystkich dyskutowanych materiałach utrata masy Δm przebiega w trzech charakterystycznych etapach. Pierwszy z nich, związany z odparowaniem wilgoci zawartej w próbkach, miał miejsce w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do około 250°C . Drugi ubytek masy, będący konsekwencją przejścia tlenku bizmutu z fazy α do fazy β , został odnotowany w zakresie temperatur 250°C - 660°C . Trzeci, finalny ubytek masy, zachodził w przedziale temperatur 650°C - 830°C . Można go powiązać z termicznym rozkładem węgla baru i uwolnieniem dwutlenku węgla oraz z nieznacznym odparowaniem tlenku bizmutu. Powyżej temperatury 920°C nie zaobserwowano żadnych ubytków masy ani odpowiadających im efektów energetycznych na krzywej DTA, co wskazuje, że powyżej tej temperatury nie zachodzą już żadne reakcje. Ustalono, iż optymalną temperaturą syntezy będzie $T=950^\circ\text{C}$, a dogodnym czasem trwania procesu $t=4$ godziny. Badania termiczne powtórzono dla proszków zsyntezowanych i zauważono jedynie niewielki ubytek masy, co świadczy o prawidłowym zakończeniu procesu syntezy i optymalnym doborze warunków jej przebiegu.

Zastosowana metoda reakcji w fazie stałej, a następnie zagęszczenie otrzymanych materiałów metodą wolnego spiekania, pozwoliło uzyskać materiał ceramiczny cechujący się w temperaturze pokojowej strukturą tetragonalną z grupą przestrzenną $I4/mmm$, co potwierdziły badania rentgenowskie. Na podstawie analizy otrzymanych wyników stwierdzono, że niewielka domieszka jonów samaru jak i prazeodymu nie zmienia struktury krystalicznej związku. Rentgenowska analiza fazowa wykazała, iż wytworzone materiały w temperaturze pokojowej charakteryzują się jednofazowymi ziarnami fazy krystalicznej. Analiza widm dyfrakcyjnych wyklucza obecność obcych faz pochodzących od nieprzereagowanych związków. Odnotowano, że modyfikacja podsieci A jak i warstw bizmutowo - tlenowych jonami samaru oraz prazeodymu prowadzi do stopniowego zmniejszania parametrów komórki elementarnych. Zarejestrowane zmiany pozostają w wysokiej zgodności z wynikami badań opisanymi w pracy [72].

Analiza mikrostruktury wykonana przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wykazała, że wzrost koncentracji jonów Sm^{3+} umiejscawianych zarówno w podsieć A jak i w warstwy Bi_2O_2 sprzyja powstaniu drobnoziarnistej, homogenicznej struktury. Powstałe ziarna są lepiej wykształcone i przyjmują zaokrąglone kształty. Odnotowane zmiany mikrostruktury pozostają w dużej spójności z wynikami prezentowanymi przez autorów publikacji [72]. Modyfikacja substancji $BaBi_2Nb_2O_9$ jonami prazeodymu skutkuje nieznacznym rozdrobieniem ziaren, które cechują się kanciastymi, wydłużonymi kształtami z silnie zarysowanymi granicami międzyziarnowymi. Zaobserwowano również, że pęknięcia powstałe w materiale dla niższych stężeń mają charakter międzykrystaliczny, natomiast dla wyższych transkrystaliczny.

Analiza jakościowego i ilościowego składu chemicznego przy użyciu spektrometru z dyfrakcją energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) wykluczyła obecność obcych pierwiastków jak i innych zanieczyszczeń. Określone na jej podstawie procentowe zawartości poszczególnych składników w badanych materiałach ceramicznych wykazywały niewielkie, mieszczące się w granicach błędu stosowanej metody, odchylenia od stechiometrii teoretycznej. Wykonane w losowo wybranych mikroobszarach próbek mappingi świadczą o dużym stopniu homogeniczności w rozmieszczeniu poszczególnych pierwiastków chemicznych budujących ceramikę $BaBi_2Nb_2O_9$ modyfikowaną jonami Sm^{3+} i Pr^{3+} .

Badania właściwości mechanicznych przy użyciu fal ultradźwiękowych wskazują na pewne podobieństwa w zachowaniu ceramiki BBN modyfikowanej oboma sposobami. Zauważono, że domieszka Sm^{3+} występująca w materiale nawet w niewielkim stężeniu, powoduje znaczną zmianę wartości zarówno współczynnika Poissona (μ), moduł Younga

(E), jak i modułu sztywności (G). Jest to tendencja wzrostowa w stosunku do materiału referencyjnego, która pozwala wnioskować, że zastosowana modyfikacja spowodowała zwiększenie sił wiązań między atomami i nieznacznie je skróciła.

Modyfikacja związku niobianu bizmutu baru jonami samaru i praeodymu miała również wpływ na jego własności dielektryczne. Przy niewielkim stężeniu jonów domieszki ($x=0,01$ i $x=0,02$) zaobserwowano nieznaczny wzrost wartości przenikalności elektrycznej, a także przesunięcie jej maksimum w kierunku wyższych temperatur. Dalszy wzrost stężenia kationów modyfikatora powoduje spadek wartości przenikalności elektrycznej – maksimum przenikalności elektrycznej ϵ_{\max} zbliża się do wartości odnotowanej dla próbki referencyjnej. Należy nadmienić, że dyskutowane modyfikacje ceramiki bazowej prowadzą do znacznego zwiększenia rozmycia maksimum zależności $\epsilon(T)$, co z kolei powoduje niemożność zastosowania prawa Curie – Weissa w zakresie temperatur $T_m - T_{\text{dev}}$. Temperaturowy obszar braku stosowalności klasycznego prawa Curie – Weissa zawęża się wraz ze wzrostem zawartości domieszki. Warto również podkreślić, że ceramika modyfikowana, podobnie jak materiał bazowy, wykazuje cechy typowe dla ferroelektrycznych relaksorów. Mianowicie we wszystkich dyskutowanych materiałach odnotowano silną dyspersję częstotliwościową przenikalności elektrycznej. Zarówno jej maksymalna wartość jak i odpowiadająca jej temperatura T_m wykazują silną zależność od częstotliwości pola pomiarowego. Zależność $f(T_m)$ ma we wszystkich omawianych próbkach podobny przebieg. Do jej opisu zastosowano zależność Vogela – Fulchera, co pozwoliło wyznaczyć wartość zarówno energii aktywacji związanej z mechanizmem reorientacji momentów dipolowych, jak i temperatury zamrażania. Wraz ze wzrostem stężenia domieszki odnotowano silny spadek energii aktywacji, a temperatura zamrażania przesunęła się ku wyższym wartościom. Ten wzrost wartości temperatury T_f przy jednoczesnym obniżaniu się temperatury T_{dev} powoduje, że temperaturowy obszar występowania cech typowych dla ferroelektrycznych relaksorów zawęża się wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora.

Niezwykle ciekawe rezultaty przyniosła spektroskopia impedancyjna. Pomiary zostały wykonane dla wszystkich omawianych materiałów ceramicznych. Wstępna weryfikacja wyników, przeprowadzona w oparciu o zależność Kramersa – Kroninga, jednoznacznie wskazała na wysoką spójność otrzymanych danych pomiarowych. W kolejnym kroku analizy otrzymanych danych pomiarowych wykreślono zależności Nyquista $Z''(Z')$. Ich kształt wskazywał na nałożenie dwóch okręgów, co jest skutkiem odpowiedzi elementów mikrostruktury, czyli od ziaren i granic międzyziarnowych. W celu określenia ich wkładu w kształtowanie własności elektrycznych omawianych materiałów podjęto próbę doboru

odpowiedniego elektrycznego modelu zastępczego. Ponieważ model świetnie sprawdzający się w przypadku niedomieszkowanej ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [74] nie przyniósł oczekiwanych rezultatów, zaproponowano jego drobną modyfikację. Modyfikacja ta polegała na wprowadzeniu do gałęzi opisującej właściwości elektryczne ziaren dodatkowej pojemności wpiętej równolegle. Zaproponowane rozwiązanie w znaczący sposób poprawiło jakość dopasowania. Układ został wykorzystany do dalszej analizy wyników impedancyjnych, co pozwoliło na wyznaczenie pojemności i oporu ziaren oraz granic ziarnowych. Analiza uzyskanych wyników jasno wykazała, że pojemność ziaren jest dużo większa niż pojemność granic ziarnowych. Wskazane różnice pogłębiają się wraz ze spadkiem temperatury. Dopasowanie danych eksperymentalnych do zaproponowanego układu zastępczego pozwoliło, ponadto, wyznaczyć temperaturowe zmiany oporności ziaren i granic ziarnowych. Liniowy charakter zależności $\ln R_G(T)$ i $\ln R_{GB}(T)$ wskazał na aktywacyjny charakter procesów przewodnictwa zachodzących w ziarnach i granicach ziarnowych oraz pozwolił wyznaczyć ich energię aktywacji. W przypadku modyfikacji ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ jonami samaru zmiany nie dają jednoznacznego obrazu wpływu domieszki na własności elektryczne ceramiki. W przypadku materiałów domieszkowanych jonami prazeodymu zmiany wartości E_G i E_{GB} są znacznie bardziej uporządkowane. Mianowicie w przypadku ceramiki bazowej obie wielkości przyjmowały porównywalne wartości, co pozwalało sądzić, że kontakt elektryczny ziaren i granic ziarnowych jest prawie ciągły, w wyniku czego za przewodnictwo elektryczne w równym stopniu odpowiadają ziarna jak i granice ziarnowe. Ta tendencja zmienia się jednoznacznie w przypadku materiału modyfikowanego prazeodymem. Energia aktywacji związana z ziarnami wzrasta, podczas gdy energia związana z granicami ziarnowymi maleje. Obserwowane różnice pogłębiają się wraz ze wzrostem zawartości prazeodymu, co wskazuje, że za proces przewodnictwa w ceramikach zawierających wysokie stężenie domieszki prazeodymu w dużej mierze odpowiadają granice ziarnowe, czyli miejsca, gdzie gromadzą się różnego typu defekty i niedoskonałości struktury.

Końcowym etapem badań nad zmianami właściwości elektrycznych ceramiki BBN domieszkowanej jonami samaru i prazeodymu była analiza przebiegów częstotliwościowych przewodnictwa elektrycznego w zakresie temperatur $T=600-800\text{K}$. Na prezentowanych, w pracy, częstotliwościowych przebiegach przewodności elektrycznej można zauważyć dwa obszary. Pierwszy z nich odpowiada zakresowi niskich częstotliwości – przewodnictwo w ich zakresie ma praktycznie stałą wartość, a więc dominuje w nim przewodnictwo stałoprądowe, które jest związane głównie z przesunięciem nośników ładunku. Po osiągnięciu pewnej częstotliwości granicznej f_H , pojawia się dyspersja związana z przewodnictwem

zmiennoprądowym obserwowanym w zakresie wysokich częstotliwości. Wspomniana częstotliwość graniczna zwana jest częstotliwością hoppingową. Jest ona związana z obecnością tzw. hoppingowego mechanizmu przewodnictwa. Częstotliwościową zależność przewodnictwa można w tej sytuacji opisać prawem Jonschera, co pozwoliło na określenie mechanizmu przewodnictwa. W przypadku ceramiki domieszkowanej zarówno prazeodymem jak i samarem wykładnik n , występujący we wspomnianym prawie, maleje wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje, że zgodnie z modelem skorelowanej bariery (correlated barrier hopping (CBH)), studnie potencjału kulombowskiego zachodzą na siebie. W efekcie nałożenia studni potencjału następuje obniżenie efektywnej wysokości bariery, co z kolei znacznie ułatwia przeskok pojedynczego elektronu między sąsiednimi położeniami. Odstępstwem od opisanego zachowania są temperaturowe zależności wykładnika n dla ceramiki domieszkowanej prazeodymem o stężeniu $x=0,02$ i $x=0,10$. W tych materiałach powyżej temperatury $T=700\text{K}$ wykładnik n oscyluje wokół stałej wartości. Zaproponowany układ zastępczy składał się z: dwóch oporników, dwóch elementów stałofazowych CPE i jednej pojemności. Analiza uzyskanych wyników jasno wykazała, że pojemność ziaren jest dużo większa niż pojemność granic ziarnowych. Wskazane różnice pogłębiają się wraz ze spadkiem temperatury. Korzystając z równania Arrheniusa wyznaczono energię aktywacji procesu przewodnictwa wewnątrz ziaren i na ich granicach. Zauważono, że wzrost stężenia modyfikatora skutkuje zwiększeniem wartości energii aktywacji ziaren E_G i na ich granicach E_{GB} zarówno dla ceramiki domieszkowanej samarem w podsieć A, jak i w warstwy bizmutowo - tlenowe. Analogiczna relacja została zaobserwowana dla materiału, w którym w podsieć A struktury Aurivilliusa podstawione w różnych proporcjach zostały jony prazeodymu. Na szczególną uwagę zasługuje również spora różnica, zaistniała pomiędzy energią aktywacji ziaren, a energią granic ziarnowych. Wskazując przy tym, że za proces przewodnictwa, w ceramikach zawierających duże stężenie domieszki, odpowiadają granice międzyziarnowe, będące miejscami nagromadzenia się różnego typu defektów czy nieciągłości struktury. Wykonane badania ceramiki, w której wprowadzono jony samaru, ujawniły zależny od częstotliwości wkład zmiennoprądowy, co było przyczynkiem do podjęcia próby dopasowania prawa Jonschera do uzyskanych danych eksperymentalnych. Wyznaczone wartości przewodnictwa stałoprądowego σ_{DC} wzrastały wraz ze wzrostem temperatury, potwierdzając liniowy charakter zależności $\ln\sigma_{DC}(1/T)$, wskazując przy tym na aktywacyjny charakter przewodnictwa. Zauważono również, że wyznaczona z równania Arrheniusa energia aktywacji rośnie wraz ze wzrostem zawartości domieszki samaru, jednak wspomniane różnice są niewielkie. Wyznaczony wykładnik n osiąga wartości bliskie 0,8 i jest niemalże niezależny

od temperatury. Inaczej zachowywał się materiał domieszkowany prazeodymem, w którym można wyróżnić dwa regiony przewodnictwa. W pierwszym z nich, odpowiadającym niskim częstotliwościom, przewodnictwo przyjmuje praktycznie stałą wartość. Natomiast w drugim dla wysokich częstotliwości pojawia się pewna dyspersja związana z przewodnictwem zmiennoprądowym. Wartość uzyskanego wykładnika n dla tego przypadku maleje wraz ze wzrostem temperatury.

Reasumując, wyniki badań prezentowane w niniejszej pracy wskazują, że wprowadzenie do ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ jonów samaru zarówno w podsieć A, jak i w warstwy $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ przyniosło zbliżone efekty. Nieznaczną odmienność wpływu można obserwować dopiero przy modyfikacji materiału bazowego jonami prazeodymu. Wszystkie domieszki miały pozytywny wpływ na właściwości mechaniczne ceramiki wyjściowej, co jest niezwykle istotnym wnioskiem ze względów aplikacyjnych. Jednak na szczególną uwagę zasługuje modyfikacja mechanizmu przewodnictwa stałego i zmiennoprądowego wywołana wprowadzeniem do macierzystej struktury jonów domieszek. Modyfikacja ta niewątpliwie pozostaje w silnej korelacji z odnotowanymi zmianami rozmiarów ziaren i ich kształtu. Zaprezentowane w niniejszej pracy wyniki i płynące z nich wnioski nie kończą badań nad materiałem. Podjęty temat wpływu domieszek samaru i prazeodymu na własności ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ może być uzupełniony przy użyciu innych metod pomiarowych. W opinii Autora dużą wartość stanowiłyby między innymi pomiary oporu ziaren i granic ziarnowych metodą lokalnego przewodnictwa elektrycznego z wykorzystaniem techniki LC-AFM. Ponadto należałoby również sprawdzić, czy uzyskane materiały, w szczególności materiały domieszkowane prazeodymem, nie wykazują właściwości luminescencyjnych, co znacznie poszerzyłoby ich możliwości aplikacyjne.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Dębiński, „*Rzymskie prawo prywatne*”, LexisNexis, (2003),
- [2] M. Kuryłowicz, A. Wiliński, „*Rzymskie prawo prywatne: zarys wykładu*”, Wolters Kluwer, (2013),
- [3] B. Flis, A. Wszyńska, „*Zarys Technologii Ceramiki*”, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, (1984),
- [4] M. Adamczyk - Habrajska, „*Synteza i Badania Właściwości Ceramiki BaBi₂Nb₂O₉*”, Wydawnictwo Gnome, Katowice (2012),
- [5] M. Blicharski, „*Wstęp do Inżynierii Materiałowej*”, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa (2003),
- [6] M. Kordek pod red. L. Stocha, „*Technologia Ceramiki i Szkła: Ceramika Szlachetna i Techniczna*”, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo - Dydaktyczne, Tom 1, Kraków, (2001),
- [7] A. Laha, S.B. Krupanidhi, „*Leakage current conduction of pulsed excimer laser ablated BaBi₂Nb₂O₉ thin films*”, Journal Application Physics, 92, 415-420 (2002),
- [8] E.C. Subbaro, „*A family of ferroelectric bismuth compounds*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23, 665-676 (1962),
- [9] C. Miranda, M.E.V. Costa, M. Avdeev, A.L. Kholkin, J.L. Bapstista, „*Relaxor properties of Ba-based layer perovskites*”, Journal of the European Ceramic Society 21, 1303-1306 (2001),
- [10] P. Keburis, J. Banys, A. Brillingas, J. Prapuolenis, A. Kholkin, M.E. Costa, „*Dielectric properties of relaxor ceramics BBN*”, Ferroelectrics, 353, 149-154 (2007),
- [11] J. Ryn, A.V. Carazo, K. Uchino, H.E. Kim, „*Piezoelectric and magnetoelectric properties of lead zirconatetitanate/Ni-ferrite particulate composites*”, Journal of Electroceramics, 7, 1, 17-24, (2001),
- [12] S. P. Kulkarni, C.M. Kanamadi, B. K. Chougule, „*Magnetic and dielectric properties of Ni_{0,8}Co_{0,1}Cu_{0,1}Fe₂O₄ + PZT composites*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67, 1607-1611, (2006),
- [13] R. Rani, P. Kumar, S. Singh, J.K. Juneja, K.K. Raina, C. Prakash, „*Ferroelectric Properties of Microwave Processed PZT - NiZn Ferrite Composites*”, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 122, 1, 45-51, (2010),
- [14] G. Carneiro da Costa, A. ZirpoliSimoes, G. Gasparotto, M. Apasrecida - Zaghetto, B. Stojanovic, M. Cilense, J. Arana Varela, „*Effect of Viscosity and Temperature on the Microstructure of BBT Thin Films*”, Materials Research, 6, 3, 347-351, (2003),

- [15] <http://gazeta.us.edu.pl/node/419773>
- [16] W. Weiming, L. Shijing, W. Xiaowei, B. Jinhong, L. Ping, W. Ling, „*Synthesis, structures and photocatalytic activities of microcrystalline $ABi_2Nb_2O_9$ ($A=Sr, Ba$) powders*”, Journal of Solid State Chemistry 184, 81-88 (2011),
- [17] S.N. Ruddlesden, P. Popper, „*The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure*”, Acta Crystallographica, 11, 54-55, (1958),
- [18] S. Nishimoto, M. Matsuda, S. Harjo, A. Hoshikawa, T. Kamiyama, T. Ishigaki, M. Miyake, „*Structure determination of $n=1$ Ruddlesden-Popper compound $HLaTiO_4$ by powder neutron diffraction*”, Journal of the European Ceramics Society, 26, 725-729, (2006),
- [19] K. Szot, R. Dittmann, W. Speier, R. Waser, „*Nanoscale resistive switching in $SrTiO_3$ thin films*”, Physica Status Solidi 1, R86, (2007),
- [20] K. Szot, W. Specier, R. Carius, U. Zastrow, W. Beyer, „*Localized metallic conductivity and self-healing during thermal reduction of $SrTiO_3$* ”, Physical Review Letters, 88, 7, (2002),
- [21] M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, „*Nouvelles familles de phases $M^I M^{II}_2 Nb_3 O_{10}$ a feuillets perovskites*””, Materials Research Bulletin, 16, 1429-1435 (1981),
- [22] B. Aurivillius, „*Mixed bismuth oxides with layer lattices: I. The structure type of $CaNb_2Bi_2O_9$* ”, Arkiv For, Kemi, 1, 463-80, (1949),
- [23] B. Aurivillius, „*Mixed bismuth oxides with layer lattices: II. Structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$* ”, Arkiv For, Kemi 2, 499-512, (1949),
- [24] B. Aurivillius, „*Mixed oxides with layer lattices: III. Structure of $BaBi_4Ti_4O_{15}$* ”, Arkiv For 3, 519, (1950),
- [25] P. Millan, A. Castro, J.B. Torrance, „*The first doping of lead²⁺ into the bismuth oxide layers of the aurivillius oxides*”, Materials Research Bulletin, 28, 117-122, (1993),
- [26] M.T. Montero, P. Millan, P. Duran-Martin, B. Jimenez, A. Castro, „*Solid solutions of lead-doped bismuth layer of Aurivillius $n=2$ and $n=3$ oxides: structural and dielectric characterization*”, Materials Research Bulletin, 33, 7, 1103-1115, (1998),
- [27] <http://elektroceramika.blogspot.com/2010/11/ceramika-o-warstwowej-strukturze.html>
- [28] T. Rentschler, „*Substitution of lead into the bismuth oxide layers of the $n = 2$ - and $n = 3$ -aurivillius phases*”, Materials Research Bulletin, 32, 351, (1997),
- [29] K. Kendall, J.K. Thomas, H.C. zur Loye, „*Synthesis and ionic conductivity of a new series of modified Aurivillius phases*”, Chemistry of Materials, 7, 50-57, (1995),

- [30] R.E. Newnham, R.W. Wolfe, J.F. Dorrian, „*Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family*”, Materials Research Bulletin, 6, 10, 1029-1039, (1971),
- [31] P. Millan, A. Ramirez, A. Castro, „*Substitutions of smaller Sb^{3+} and Sn^{2+} cations for Bi^{3+} in Aurivillius-like phases*”, Journal of Materials Science Letters, 14, 1657-1660, (1995),
- [32] A. Castro, P. Millan, M.J. Martinez-Lope, J.B. Torrance, „*Substitutions for Bi^{3+} into $(Bi_2O_2)^{2+}$ layers of the Aurivillius $(Bi_2O_2)(A_n-1BnO_{3n+1})$ oxides*”, Solid State Ionics, 63, 897-901, (1993),
- [33] W.J. Yu, Y.J. Kim, D.H. Ha, J.H. Lee, Y.K. Park, S. Seong, H.H. Hur, „*A new manganese oxide with the Aurivillius structure: $Bi_2Sr_2Nb_2MnO_{12} - \delta$* ”, Solid State Communications, 111, 705-709, (1999),
- [34] A. Castro, P. Milan, R. Enjalbert, „*Structural evolution of the Aurivillius framework in the solid solutions Bi_2WO_6 - Sb_2WO_6* ”, Materials Research Bulletin, 30, 7, 871-882, (1995),
- [35] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, S. Goto, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi, „*Crystal structure and ferroelectric properties of $ABi_2Ta_2O_9$ ($A = Ca, Sr, \text{ and } Ba$)*”, Physical Review B, 61, 6559, (2000),
- [36] <http://elektroceramika.blogspot.com/2010/11/ceramika-o-warstwowej-strukturze.html>
- [37] G A. Smolenskii, W.A. Izupow, A.J. Agranovskaya, Soviet Physics Solid State 2, 2584, (1961),
- [38] B. Harihara Venkataraman, K.B.R. Varma, „*Impedance and dielectric studies of ferroelectric $SrBi_2Nb_2O_9$ ceramics*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64, 2105-2112, (2003),
- [39] H. Zou, Y. Yu, J. Li, Q. Cao, X. Wang, J. Hou, „*Photoluminescence, enhanced ferroelectric, and dielectric properties of Pr^{3+} - doped $SrBi_2Nb_2O_9$ multifunctional ceramics*”, Materials Resarch Bulletin, 69, 112-115 (2015),
- [40] A. Lisińska - Czekaj, „*Wielofunkcyjne materiały ceramiczne na osnowie tytanianu bizmutu*”, Wydawnictwo GNOME, Katowice, 144, (2012),
- [41] Ismunadar, B.J, Kennedy, „*Structure of $ABi_2Nb_2O_9$ ($A = Sr, Ba$): Refinement of Powder Neutron Diffraction Data*”, Journal of Solid State Chemistry, 126, 135-141, (1996),
- [42] P.K. Pradhan, „*Preparation and characterization of Sr Substituted $BaBi_2Nb_2O_9$ Ceramics*”, Department of Ceramic Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, (2012-2013),
- [43] S. Huang, C. Feng, L. Chen, Q. Wang, „*Relaxor Behavior of $Sr_{1-x}Ba_xBi_2Nb_2O_9$ Ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc, 89, 1, 328-331, (2006),

- [44] Z. Surowiak, D. Bochenek, D. Machura, E. Nogas-Ćwikiel, M. Płońska, B. Wodecka-Duś, „*Technologia wytwarzania, właściwości i możliwości aplikacyjne elektroceramiki ferroelektrycznej Część I. Synteza ceramicznych proszków ferroelektrycznych*”, *Materiały Ceramiczne*, 4, 58, 120-130, (2006),
- [45] M. Adamczyk, M. Pawełczyk, „*Sintering time dependence of BaBi₂Nb₂O₉ ceramics properties/Wpływ czasu spiekania na własności ceramiki BaBi₂Nb₂O₉*”, *Archives of Metallurgy and Materials*, 4, 54, 981-984 (2009),
- [46] D. Szalbot, M. Adamczyk, B. Wodecka-Duś, J. Dzik, M. Rerak, K. Feliksik, „*Influence of calcium doping on microstructure, dielectric and electric properties of BaBi₂Nb₂O₉ ceramics*”, *Processing and Application of Ceramics*, 12, 2, 171-179, (2018),
- [47] K.E. Oczóś, „*Kształtowanie Ceramicznych Materiałów Technicznych*”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, (1996),
- [48] S.P. Gaikwad, H.S. Potdar, V. Samuel, V. Ravi, „*Co-precipitation method for the preparation of fine ferroelectric BaBi₂Nb₂O₉*”, *Ceramics International*, 31, 3, 379-381 (2005)
- [49] M. Wesołowski, „*Chemiczne metody analizy ilościowej*”, Gdańsk AMG, (1998),
- [50] M. Walczak, „*Charakterystyka powłok ceramicznych SiO₂ i SiO₂-TiO₂ otrzymanych metodą zol-żel*”, *Postępy Nauki i Techniki*, 9, 80-90, (2011),
- [51] M. Adamczyk, K. Osińska, L. Kozielski, M. Pawełczyk, „*Otrzymywanie i właściwości BaBi₂Nb₂O₉ o strukturze typu Aurivilliusa*”, *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials*, 64, 4, 468-472 (2012),
- [52] M. Adamczyk, L. Kozielski, R. Zachariasz, M. Pawełczyk, L. Szymczak, „*Structural and internal friction correlation in BaBi₂Nb₂O₉ ceramics*”, *Archives of Metallurgy and Materials*, 59, 1, 40-43 (2014),
- [53] R. Rajavaram, S. Buddhudu, „*Structural and Dielectric Properties of BaBi₂Nb₂O₉ Ferroelectric Ceramic Powders by a Solid State Reaction Method*”, *Ferroelectrics*, 460, 1, 57-67, (2014),
- [54] M. Adamczyk, Z. Ujma, M. Pawełczyk, L. Szymczak, L. Kozielski, „*Influence of sintering conditions on relaxor properties of BaBi₂Nb₂O₉ ceramics*”, *Phase Transitions*, 79, 6-7, 435-445, (2006),
- [55] Ch. W. Ahn, H.S. Han, Ch.H. Hong, Y. Hwang, „*A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead - free relaxors*”, *Journal - Korean Physical Society*, 68, 12, 1481-1494, (2016),

- [56] A. Pelaiz-Barranco, F. Calderon-Pinar, O. Garcia - Zaldivar, Y. Gonzalez-Abreu, „*Relaxor Behaviour in Ferroelectric Ceramics*”, *Advances in Ferroelectrics*, (2012),
- [57] N. Novak, R. Pirc, Z. Kutnjak, „*Diffuse critical point in PLZT ceramics*”, *EPL*, 102, 1, 17003, (2013),
- [58] K. Bormanis, A.I. Burkhanov, Y.V. Kochergin, V.N. Nesterov, A. Kalvane, M. Antonova, A. Sternberg, „*The Nature of Dielectric Nonlinearity in the Region of Diffused Phase Transition in Layered Ferroelectric BaBi₂Nb₂O₉*”, *Ferroelectrics*, 369, 85-90, (2008),
- [59] K. Uchino, S. Nomura, „*Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals*”, *Ferroelectrics Letters Section*, 44, 3, 55-61, (1982).
- [60] A. Smolenskii, W. A. Izupov, *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 28, 1419, (1958),
- [61] G.A. Smoleński, A.J. Agranovskaya, „*Synthesis and Piezoelectric Properties of Pb_{0.98}Sm_{0.02}[(Zr_yTi_{1-y})_{0.98}(Fe^{1/23+}, Nb^{1/25+})_{0.02}]O₃ Ceramics*”, *Soviet Physics Solid State* 1, 1429-1437, (1959),
- [62] M.D. Glinchuk, R. Farhi, „*A random field theory based model for ferroelectric relaxors*”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 8, 6985, (1996),
- [63] B.E. Vugmeister, M.D. Glinchuk, „*Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems*”, *Reviews of Modern Physics*, 62, 993, (1990),
- [64] V.V. Shvartsman, M.E.V Costa, M. Avdeev, A. Kholkin, „*Relaxor behavior of BaBi₂Ta₂O₉ and BaBi₂Nb₂O₉ ceramics*”, *Ferroelectrics*, 296, 187-197 (2003),
- [65] P. Keburis, J. Banys, A. Brilingas, J. Prapuolenis, A. Kholkin, M.E. Costa, „*Dielectric properties of relaxor ceramics BBN*”, *Ferroelectrics*, 353, 149, (2007),
- [66] C. Boulesteix, F. Varnier, A. Llebaria, E. Husson, „*Numerical Determination of the Local Ordering of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN) from High Resolution Electron Microscopy Images*”, *Journal of Solid State Chemistry*, 108, 1, 141-147, (1994),
- [67] L.E. Cross, „*Relaxor ferroelectrics*”, *Ferroelectrics*, 76,1, 241-267, (1987),
- [68] A.K. TagansteV, „*Vogel - Fulcher relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics*”, *Physical Review Letters*, 72, 1100, (1994),
- [69] R. Pirc, R. Blinc, „*Vogel - Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics*”, *Physical Review*, B, 76, 1, 020101(R), (2007),
- [70] M. Adamczyk, Z. Ujma, M. Pawelczyk, „*Dielectric properties of BaBi₂Nb₂O₉ ceramics*”, *Journal of Materials Science*, 41, 5317, (2006),
- [71] D. Viehland, M. Wutting, L. E. Cross, „*The glassy behavior of relaxor ferroelectrics*”, *Ferroelectrics* 120, 71-77, (1991).

- [72] B.R. Kannan, B.H. Venkataraman, „*Dielectric relaxor and conductivity characteristics of undoped and samarium doped barium bismuth niobate ferroelectric ceramics*”, *Ferroelectrics Letters Section*, 43, 82-80, (2016),
- [73] K.P. Sunanda, P.L. Deepti, R.N.P. Choundhary, B. Behera, „*Dielectric, impedance and modulus spectroscopy of BaBi₂Nb₂O₉*”, *Journal of Electroceramics*, 40, 338-346, (2018).
- [74] M. Adamczyk, L. Kozielski, M. Pilch, „*Impedance Spectroscopy of BaBi₂Nb₂O₉ ceramics*”, *Ferroelectrics*, 1, 417, 1-8, (2011),
- [75] B. R. Kannan, B. Harihara Venkataraman, „*Effect of rare earth ion doping on the structural, microstructural and diffused phase transition characteristics of BaBi₂Nb₂O₉ relaxor ferroelectrics*”, *Ceramics International*, 40, 16365-16369, (2014),
- [76] Y. Wu, Ch. Nguzen, S. Seraji, M. Forbess, S.J. Limmer, „*Processing and Properties of Strontium Bismuth Vanadate Niobate Ferroelectric Ceramics*”, *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 2882, (2001),
- [77] M. Adamczyk, L. Kozielski, D. Bochenek, D. Radoszewska, M. Pawelczyk, B. Wodecka-Duś, „*Impedance spectroscopy of vanadium modified BaBi₂Nb₂O₉ ceramics*”, *The European Physical Journal B*, 89, 37, (2016),
- [78] www.upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/fc/Roberts-Austen_ThermAnal.svg/1200px-Roberts-Austen_ThermAnal.svg.png
- [79] B. Surowska, „*Biomateriały metalowe oraz połączenia metal - ceramika w zastosowaniach stomatologicznych*”, Wydawnictwa Uczelniane, Lublin, 2009,
- [80] W. Szczepaniak, „*Metody instrumentalne w analizie chemicznej*”, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, (2002),
- [81] http://kchitp.ch.pw.edu.pl/upl/mbm_9.pdf
- [82] W. Zielenkiewicz, „*Pomiary efektów cieplnych: metody i zastosowania*”, PAN CUN, Warszawa, (2000),
- [83] B. Wunderlich, „*The Basis of Thermal Analysis*”, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 205 (1997),
- [84] M. Najbar, „*Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych*”, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, (2001),
- [85] L. Klimek, „*Elektronowy Mikroskop Skaningowy w Inżynierii Biomedycznej*”, Politechnika Łódzka, Łódź, (2012),
- [86] A. Barbacki, „*Mikroskopia elektronowa*”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, (2007),

- [87] Praca zbiorowa pod redakcją Z. Brzózki, „*Laboratorium analizy instrumentalnej*”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, (1998),
- [88] <http://zasoby.open.agh.edu.pl/~11sashot/strona06f8.html?t=mb&h=sme&v=>
- [89] http://kchitp.ch.pw.edu.pl/upl/mbm_8.pdf
- [90] Z. Bojarski, H. Habla, M. Surowiec, „*Materiały do nauki krystalografii*”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, (1986),
- [91] J. Przedmojski, „*Rentgenowskie metody badawcze w inżynierii materiałowej*”, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, (1990),
- [92] W. Trzebiatowski, K. Łukaszewicz, „*Zarys Rentgenograficznej Analizy Strukturalnej*”, Wydawnictwo Górniczo - Hutnicze, Katowice, (1960),
- [93] <http://www.ik-pan.krakow.pl/Laboratorium.871.0.html>
- [94] J. Krupka, J. Breeze, A. Centeno, N. Alford, T. Claussen, L. Jensen, „*Measurements of Permittivity, Dielectric Loss Tangent, and Resistivity of Float-Zone Silicon at Microwave Frequencies*”, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 54, 12, 3995-4001, (2006),
- [95] A. Kumar, S. Sharma, G. Singh, „*Measurement of dielectric constant and loss factor of the dielectric material at microwave frequencies*”, Progress in Electromagnetics Research, 69, 47-54, (2007),
- [96] B.A. Boukamp, „*A Linear Kronig - Kramers Transform Test for Immittance Data Validation*”, Journal of The Electrochemical Society, 142, 1885, (1995),
- [97] B.A. Boukamp, J.R. Macdonald, „*Alternatives to Kronig - Kramerstransormation and testing, and estimation of distributions*”, Solid State Ionics 74, 85, (1994),
- [98] A. Chełkowski, „*Fizyka dielektryków*”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, (1979),
- [99] W. Bogusz, F. Krok, „*Elektrolity stałe - właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*”, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, (1995),
- [100] S. Mackiewicz, „*Ultradźwiękowe pomiary modułów sprężystości w kompozytach metalowo-ceramicznych*”, Przegląd Spawalnictwa, 86, 10, (2014),
- [101] L. Filipczyński, Z. Pawłowski, J. Wehr, „*Ultradźwiękowe metody badań materiałów*”, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa, (1963),
- [102] A. Śliwiński, „*Ultradźwięki i ich zastosowanie*”, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa, (2001),
- [103] J. Piekarczyk, H.W. Hennicke, R. Pampuch, „*The determining the elastic constants of porous zinc ferrite materials*”, cfi/Ber.D.K.G., 59, 227-232, (1982),

- [104] P. Sun, H. Wang, X. Bu, Z. Chen, J. Du, L. Li, F. Wen, W. Bai, P. Zheng, W. Wu, L. Zheng, Y. Zhang, „Enhanced energy storage performance in bismuth layer-structured $BaBi_2Me_2O_9$ ($Me = Nb$ and Ta) relaxor ferroelectric ceramics”, *Ceramics International*, 46, 15907-15914, (2020),
- [105] Dhak Debasis, G. K. Tanmay, P. Panchanan, „Studies of dielectric characteristics of $BaBi_2Nb_2O_9$ ferroelectrics prepared by chemical precursor decomposition method”, *Solid State Sciences*, 9, 57-64, (2007),
- [106] R. Radha, H. Muthurajan, N. Koteswara Rao, S. Pradham, U.N. Gupta, R.K. Jha, S.A. Mirji, V. Ravi, „Low temperature synthesis and characterization of $BiNbO_4$ powders”, *Materials Characterization*, 59, 1083-1087, (2008),
- [107] I. Nitta, „X-sen Kesshougaku Ge”, *X-ray crystallography*, 2, 618, (1961),
- [108] M. Blake, M.J. Falconer, M.Mc Creedy and P. Lightfoot, „Cation disorder in ferroelectric Aurivillius phases of the type $Bi_2ANb_2O_9$ ($A = Ba, Sr, Ca$)”, *Journal of Materials Chemistry*, 7, 8, 1609-1613, (1997),
- [109] R. Macquart, B.J. Kennedy, T. Vogt, Ch.J. Howard, „Phase transition in $BaBi_2Nb_2O_9$: Implications for layered ferroelectrics”, *Physical Review B* 66, 2121, (2002),
- [110] R. A. Young, „The Rietveld Method”, Oxford University Press, (1995)
- [111] G. Accardo, D. Frattini, S.P. Yoon, „Enhanced proton conductivity of Gd-Co bi-doped barium create perovskites based on structural and microstructural investigations”, *Journal of Alloys and Compounds*, 834, 155114, (2020),
- [112] Ch.L. Huang, M.H. Weng, Ch.Chi Yu, „Low firable $BiNbO_4$ based microwave dielectric ceramics”, *Ceramics International*, 27, 3, 343-350, (2001)
- [113] Y. Pu, W. Chen, S. Chen, Hans T. Lanhammer, „Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics”, *Ceramica*, 51, 319, (2005),
- [114] J. Bartkowska, D. Bochenek, P. Niemiec, „Multiferroic Aurivillius-type $Bi_6Fe_{2-x}Mn_xTi_3O_{18}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) ceramics with negative dielectric constant”, *Applied Physics A*, (2018),
- [115] N. Kocoń, J. Dzik, D. Szalbot, T. Pikula, M. Adamczyk-Habrajska, B. Wodecka-Duś, „Synthesis and dielectric properties of Nd doped $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ ceramics”, *Archives of Metallurgy and Materials*, 66, 2, 359-365, (2021),
- [116] H. Du, C. Ma, W. Ma, H. Wang, „Microstructure evolution and dielectric properties of Ce-doped $SrBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics synthesized via glycine-nitrate process”, *Processing and Application of Ceramics* 12, 4, 303-312, (2018),

- [117] H. Watanabe, T. Kimura, T. Yamaguchi, „*Sintering of Platelike Bismuth Titanate Powder Compacts with Preferred Orientation*”, *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 139, (1991),
- [118] B.J. Kalaiselvi, R. Sridarane, R. Murugan, „*Dielectric properties of $Sr_{1-x}Bi_{2(2/3)x}(V_xNb_{1-x})_2O_9$ [$X = 0.1$ and 0.2] ceramics*”, *Ceramics International*, 32, 467, (2006),
- [119] Ch.Y. Kung, Y.F. Wei, Ch.Ch. Leu, Y. Ch. Chen, H. H. Chung, Ch.Ch. Diao, „*The influence of V_2O_5 on the characteristics of $BaBi_2Nb_2O_9$ ceramics*”, *Global Roadmap for Ceramics_ICC2 Proceedings*, Verona, (2008),
- [120] M. Adamczyk - Habrajska, T. Goryczka, D. Szalbot, J. Dzik, M. Rerak, D. Bochenek, „*Influence of Lanthanum Dopant on the Structure and Electric Properties of $BaBi_2Nb_2O_9$ Ceramics*”, *Archives of Metallurgy and Materials*, 65, 1, 207-214, (2020),
- [121] M. Afqir, A. Tachafine, D. Fasquelle, M. Elaatmani, J.C. Carru, A. Zegzouti, M. Daoud, „*Preparation and dielectric properties of $BaBi_{1.8}Ln_{0.2}Nb_2O_9$ ($Ln = Ce, Gd$) ceramics*”, *Materials Science-Poland*, (2018),
- [122] A.L. Kholkin, M. Avdeev, M.E.V. Costa, J. L. Baptista, S. N. Dorogotsev, „*Dielectric relaxation in Ba-based layered perovskites*”, *Applied Physical Letters*, 79, 662, (2001),
- [123] Z.Y. Cheng, R. S. Katiyar, „*Dielectric behavior of lead magnesium niobate relaxors*”, *Physical Review*, B, 55, 8165, (1997),
- [124] Q. Tan, D. Viehland, „*ac-field-dependent structure-property relationships in La-modified lead zirconate titanate: Induced relaxor behavior and domain breakdown in soft ferroelectrics*”, *Physical Review*, B, 53, 14103, (1996),
- [125] S.R. Kulkarni, C.M. Kanamadi, B.K. Chougule, „*Magnetic and dielectric properties of $Ni_{0.8}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_2O_4 + PZT$ composites*”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 1607-1611, (2006),
- [126] Y.B. Kamble, S.S. Chougule, B.K. Chougule, „*Characterization and property measurements of $(y) Co_{0.9}Cd_{0.1}Fe_2O_4 + (1-y) PZT$ ME composites*”, *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 733-738, (2009),
- [127] A.K. Jonscher, „*The ‘universal’ dielectric response*”, *Nature*, 267, 673–679, (1977),
- [128] B. Wodecka - Duś, „*Właściwości perowskitowej ceramiki ferroelektrycznej na bazie tytanianu baru*”, *Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego*, 978-83-226-3248-2,(2017),
- [129] S. Subhadarasani, R.N.P. Choudhary, B.K. Mathur, „*Structrual, ferroelectric and impedance spectroscopy properties of Y^{3+} modified $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ceramics*”, *Physica B*, 406, 1660-1664, (2011),

- [130] C. Behera, R.N.P. Choudhary, R. Piyush Das, „*Development of Ni- Ferrite - Based PVDF Nanomultiferroics*”, Journal of Electronic Materials, 46, 10, (2017),
- [133] N.M. Beekmans, L. Heyne, „*Correlation between impedance, microstructure and composition of calcia-stabilized zirconia*”, Electrochimica Acta, 21, 4, 303-310, (1976),
- [134] T. van Dijk, A. J. Burgraaf, „*Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic $Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)}$ solid solutions*”, Physica Status Solidi (a), 63, 229-240, (1981),
- [135] M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, A.J. Burgraaf, „*Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ ceramics*”, Solid State Ionics, 6, 2, 159-170, (1982),
- [136] J. Fleig, J. Maier, „*The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model*”, Journal of the European Ceramic Society, 19, 693-696, (1999),
- [137] J. Fleig, „*The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances*”, Solid State Ionic, 131, 117-127, (2000),
- [138] L. H. Omari, R. Moubah, A. Boutahar, L. Hajji, R. El Quatib, „*Analysis of electrical properties using complex impedance spectroscopy in solid solutions $(PbTiO_3)_{0,97}-(LaFeO_3)_{0,03}$ prepared by sol-gel technique*”, Journal of Electroceramics, 44, 23-31, (2020),
- [139] D. Mančić, V. Paunović, Z. Petrušić, M. Radmanović, L. Živković, „*Application of Impedance Spectroscopy for Electrical Characterization of Ceramics Materials*”, Electronics, 13, 1, 11-17, (2009),
- [140] K. Kathayat, A. Panigrahi, A. Pandey, S. Kar, „*Characterization of electrical behavior of $Ba_5HoTi_3V_7O_{30}$ ceramic using impedance analysis*”, Materials Sciences and Applications, 3, 390—397, (2012),
- [141] B.N. Parida, P.R. Das, R. Padhee, R.N.P. Choudhary, „*Synthesis and characterization of a tungsten bronze ferroelectric oxide*”, Advanced Materials Letters, 3, 3, 231—238, (2012),
- [142] A. Lasia, „*Electrochemical Impedance spectroscopy and it's applications*”, Modern aspects of electrochemistry, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 32, 143-248, (1999),
- [143] P. Ganga Raju Achary, S. Kumar Dehury, R.N.P. Choudhary, „*Structural, electrical and dielectric properties of double perovskites: $BiHoZnZrO_6$ and $BiHoCuTiO_6$* ”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, 6805-6816, (2018),
- [144] S.B. Narang, D. Kaur, S. Bahel, „*Dielectric properties of lanthanum substituted barium titanate microwave ceramics*”, Materials Letters, 60, 3179—3182, (2006),
- [145] J.R. MacDonald, „*Impedance Spectroscopy*”, John Wiley and Sons, New York, (1987),

- [146] M. Nocuń, „Wprowadzenie do spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów ceramicznych”, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków, (2003),
- [147] K. Karoui, A.B. Rhaïem, K. Guidara, „Dielectric properties and relaxation behavior of $[TMA]_2Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cl_4$ compound”, *Physica B*, 407, 489-493, (2012),
- [148] R. Punia, R.S. Kundu, M. Dult, S. Murugavel, N. Kishore, „Temperature and frequency dependent conductivity of bismuth zinc vanadate semiconducting glassy system”, *Journal of Applied Physics*, 112, (2012),
- [149] M. Dult, R.S. Kundu, S. Murugavel, R. Punia, N. Kishore, „Conduction mechanism in bismuth silicate glasses containing titanium”, *Physica B*, 452, 102-107, (2014),
- [150] S. MegdicheBorchani, M. Megdiche, „Electrical properties and conduction mechanism in the $NaLaMnMo_6$ double perovskite ceramic”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 114, 121-128, (2018),
- [151] S.R. Elliot, „A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses”, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 36, 1291-1304, (1977),
- [152] S.R. Elliot, „A continuous random network approach to the structure of vitreous boron trioxide”, *Philosophical Magazine B*, 37, 435-446, (1978),
- [153] M. Montereio, P. Millian, P. Duran-Martin, B. Jimenez, A. Castro, „Solid solutions of lead-doped bismuth layer of Aurivillius $n = 2$ and $n = 3$ oxides: structural and dielectric characterization”, *Material Research Bulletin*, 33, 1103-1115, (1998),
- [154] E. Subbarao, „A family of ferroelectric bismuth compounds”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23, 665-676, (1962),
- [155] D. Triyono, S. N. Fitria, U. Hanifah, „Dielectric analysis and electrical conduction mechanism of $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ ceramics”, *RSC Advances*, 31, (2020),
- [156] L.K. Kumari, K. Prasad, R.N.P. Choudhary, „Impedance spectroscopy of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ lead free ceramic”, *Journal of Alloys and Compounds*, 453, 325-331, (2008),
- [157] J.E. Bauerle, „Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30, 12, 2657-2670, (1969),
- [158] S. Dutta, R.N.P. Choudhary, P.K. Sinha, „Impedance spectroscopy studies on Fe^{3+} ion modified PLZT ceramics”, *Ceramics International*, 33, 13-20, (2007),
- [159] D.K. Mahato, T.P. Sinha, „Electrical conductivity and dielectric relaxation in Pr_2CoZrO_6 double perovskite”, *Journal of Alloys and Compounds*, 634, 246-252, (2015),

- [160] L.H. Omari, R. Moubah, A. Boutahar, L. Hajji, R. El Quatib, „*Analysis of electrical properties using complex impedance spectroscopy in solid solutions $(PbTiO_3)_{0,97}-(LaFeO_3)_{0,03}$ prepared by sol-gel technique*”, *Journal of Electroceramics*, 44, 23-31, (2020),
- [161] E.M. Alkoy, A. Berksoy-Yavuz, „*Electrical Properties and Impedance Spectroscopy of Pure and Copper-Oxide-Added Potassium Sodium Niobate Ceramics*”, *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, 59, 10, 2121-2128, (2012),
- [162] A. Kamal, M.A. Rafiq, M.N. Rafiq, M. Usman, M. Waqar, M. S. Anwar, „*Structural and impedance spectroscopic studies of CuO-doped $(K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,995}Mn_{0,005}O_3)$ lead free piezoelectric ceramics*”, *Appl. Phys, A*, 122, 1037, (2016),
- [163] A.P. Barranco, A.H. Tera, R.V. Monjaras, J.A. Eiras, D. Garcia, F.C. Piñar, O.P. Martínez, „*Influence of synthesis process on the AC response of PLZT (8/65/35)*”, *ferroelectric ceramics*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1337–1343.
- [164] M. Asif Rafiq, T.U. Zaman, H.A. Ishfaq, A. Maqbool, M. Waqr, Q.K. Muhammad, A. Anjum, A. Waris, „*Exploring the conduction mechanism of multiferroic SrM-BCZT composite*”, *Ceramics International*, 46, 2, 2489-2499, (2020),
- [165] K. Parida, S.K. Dehury, R. Choudhary, „*Electrical, optical and magneto-electric characteristics of BiBaFeCeO₆ electronic system*”, *Mater. Sci. Eng., B* 225, 173-181, (2017),
- [166] J.R. Macdonald, E. Barsoukov, „*Impedance spectroscopy: theory, experiment, and application*”, *History* 1, 1-13, (2005),
- [167] J. Bijelić, D. Tatar, S. Hajra, M. Sahu, S.J. Kim, Z. Jagličić, I. Djerdj, „*Nanocrystalline Antiferromagnetic High-k Dielectric Sr₂NiMO (M = Te, W) with Double Perovskite Structure Type*”, *Molecules*, 25, 17, 3996, (2020),
- [168] D. Mančić, V. Paunović, M. Vijatović, B. Stojanović, Lj. Živković, „*Electical Characterization and Impedance Response of Lanthanum Doped Barium Titanate Ceramics*”, *Science of Sintering*, 40, 283-294, (2008).

STRESZCZENIE

Praca doktorska obejmuje tematykę otrzymywania ceramiki ferroelektrycznej o strukturze Aurivilliusa - $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, z wykorzystaniem konwencjonalnej metody otrzymywania materiałów ceramicznych poprzez syntezę w fazie stałej mieszaniny prostych tlenków i węglanów oraz zastosowania bezciśnieniowego spiekania w atmosferze powietrza. Materiał badań modyfikowano jonami pierwiastków ziem rzadkich, tj. samarem oraz prazeodymem, w podsieć A, jak i w warstwy bizmutowo - tlenowe.

Praca doktorska została podzielona na osiem głównych rozdziałów. W rozdziale pierwszym przedstawiono ideę niniejszej dysertacji. Drugi rozdział stanowi część teoretyczną podzieloną na kolejne podrozdziały. W tej części przedstawiono informacje dotyczące tematyki niniejszej pracy doktorskiej obejmujące między innymi metody wytwarzania ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ oraz jej właściwości. W trzecim rozdziale sformułowano tezę oraz określono ogólne i szczegółowe cele pracy. W rozdziale czwartym przeprowadzono przegląd metod badawczych wykorzystanych w charakterystyce otrzymanych materiałów ceramicznych. Rozdział piąty przedstawia proces technologiczny otrzymywania materiałów ceramicznych. W rozdziale szóstym zaprezentowano wyniki badań, które podzielono na analizę termiczną, badania struktury i mikrostruktury, analizę składu chemicznego, badania mechaniczne, elektryczne, dielektryczne oraz badania spektroskopii impedancyjnej. W rozdziale siódmym zamieszczono podsumowanie, będące rezultatem części doświadczalnej oraz pozwalające stwierdzić, że przedstawiona teza niniejszej pracy doktorskiej jest prawdziwa. Rozdział ósmy zawiera spis literatury cytowanej w niniejszej rozprawie doktorskiej.

ABSTRACT

PhD thesis includes obtaining ferroelectric ceramics with the structure of Aurivillius - $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, using the conventional method of obtaining ceramic materials by solid-phase synthesis of a mixture of simple oxides and carbonates and the use of non-pressure sintering in an air atmosphere. The research material was modified with the ions of rare earth elements, i.e., samarium and praseodymium, into the A subnetwork and the bismuth-oxygen layers.

The PhD thesis has been divided into eight main chapters. The first chapter presents the idea of this dissertation. The second chapter is a theoretical part divided into subsequent sections. This part presents information on the subject of this doctoral dissertation, including methods of producing $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics and its properties. In the third chapter, the thesis was formulated and the general and specific objectives of the work were defined. The fourth chapter reviews the research methods used in the characterization of the obtained ceramic materials. The fifth chapter presents the technological process of obtaining ceramic materials. The sixth chapter presents the results of the research divided into thermal analysis, structure and microstructure studies, chemical composition analysis, mechanical, electrical and dielectric studies, and impedance spectroscopy studies. The seventh chapter contains a summary resulting from the experimental part and allowing to conclude that the presented thesis of this doctoral dissertation is true. Chapter eight contains a list of the literature cited in this doctoral dissertation.