

UNIWERSYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH I TECHNICZNYCH
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

mgr inż. Diana Szalbot

PRACA DOKTORSKA

Wytwarzanie i właściwości ceramiki multiferroicznej
 $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ modyfikowanej jonami homo-
i heterowalencyjnymi

Promotor:

dr hab. Małgorzata Adamczyk–Habrajska, prof. UŚ

Promotor pomocniczy:

dr Joanna Bartkowska

Sosnowiec, 2023

Z głębokim szacunkiem i ogromną wdzięcznością składam serdeczne słowa podziękowania Szanownej Pani Profesor Małgorzacie Adamczyk-Habrajskiej za nieocenioną pomoc i wsparcie, którego mi udzieliła podczas pisania mojej pracy doktorskiej. Jej zaangażowanie, mądrość i pasja w prowadzeniu badań były dla mnie niesamowitą inspiracją. Okazane zrozumienie i cierpliwość, kiedy napotykałam trudności bądź miałam wątpliwości, były dla mnie niezwykle wartościowe i budujące. Wnikliwe komentarze, sugestie i wskazówki były bezcenne.

Serdeczne podziękowania pragnę złożyć również Pani dr Joannie Bartkowskiej za wsparcie merytoryczne, cenne uwagi oraz wskazówki. Dzięki Pani profesjonalizmowi i zaangażowaniu, udało mi się osiągnąć cele naukowe i rozwijać się intelektualnie.

Specjalne podziękowania kieruję do Pana Profesora Zbigniewa Stokłosy, którego życzliwość i niesamowite wsparcie wprowadziły mnie w skomplikowany świat magnetyzmu. Otwartość na zadawane przeze mnie pytania oraz umiejętność wyjaśniania trudnych zagadnień były niezwykle pomocne i inspirujące.

Z wielką wdzięcznością składam podziękowania dr Jolancie Makowskiej, która mnie wspierała i towarzyszyła w trakcie pisania mojego doktoratu. Nieocenione wsparcie, motywacja i dobre słowo były dla mnie niezastąpione i podtrzymywały mnie na duchu w najtrudniejszych momentach. Dzięki temu utrzymałam wiarę we własne umiejętności i skoncentrowałam się na realizacji mojego celu.

*Ponadto dziękuję dr Katarzynie Osińskiej, dr inż. Maciejowi Chrunikowi,
Profesorowi Lucjanowi Pająkowi.
Słowa podziękowania składam również świętej pamięci
Profesorowi Ryszardowi Skulskiemu.*

SPIS TREŚCI

1	WPROWADZENIE.....	6
2	MATERIAŁY MULTIFERROICZNE	8
2.1	Krótką historia	8
2.2	Ferroiki i multiferroiki.....	10
2.3	Termodynamiczny opis liniowych multiferroików	17
3	AKTUALNY STAN WIEDZY O $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	21
3.1	Rys literaturowy	21
3.1.1	Własności związków należących do układu $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$	21
3.1.2	Ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ – studia literaturowe.....	28
3.1.3	Wpływ domieszkowania ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ jonami homo- oraz heterowalencyjnymi.....	39
4	TEZA I CEL PRACY.....	49
5	METODYKA BADAŃ	50
5.1	Analiza termiczna proszków.....	50
5.2	Mikrostruktura oraz mikroanaliza rentgenowska	53
5.3	Struktura krystaliczna	56
5.4	Badania dielektryczne.....	60
5.5	Spektroskopia impedancyjna	63
5.6	Badania magnetyczne	66
6	WYTWARZANIE NIEDOMIESZKOWANEJ CERAMIKI $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ORAZ DOMIESZKOWANEJ JONAMI HOMO- I HETEROWALENCYJNYMI.....	71
6.1	Proces technologiczny	71
7	CERAMIKA $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	79
7.1	Wpływ czasu finalnego spiekania na właściwości ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	79

7.2	Właściwości magnetyczne i elektryczne ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej w czasie $t = 4\text{h}$	91
7.2.1	Spektroskopia impedancyjna.....	91
7.2.2	Właściwości magnetyczne	103
8	WPLYW DOMIESZKI STRONTU NA WLAŚCIWOŚCI MAGNETOELEKTRYCZNE CERAMIKI $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	114
8.1	Badania rentgenowskie materiałów multiferroicznych $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ domieszkowanych jonami strontu	114
8.2	Mikrostruktura oraz analiza składu chemicznego ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$	116
8.3	Właściwości elektryczne ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$	120
8.3.1	Przenikalność elektryczna	120
8.3.2	Spektroskopia impedancyjna.....	124
8.4	Właściwości magnetyczne ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$	134
9	WPLYW DOMIESZKI GADOLINU NA WLAŚCIWOŚCI MAGNETOELEKTRYCZNE CERAMIKI $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	143
9.1	Badania rentgenowskie materiałów multiferroicznych $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ domieszkowanych jonami gadolinu	143
9.2	Mikrostruktura oraz analiza składu chemicznego ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$	145
9.3	Właściwości elektryczne ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$	148
9.3.1	Przenikalność elektryczna	148
9.3.2	Spektroskopia impedancyjna.....	152
9.4	Właściwości magnetoelektryczne ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$	164
10	PODSUMOWANIE.....	172
11	LITERATURA.....	182

STRESZCZENIE	198
ABSTRACT	199

1 WPROWADZENIE

W ostatnich latach nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania materiałami multiferroicznymi związany z intensywnym rozwojem nanotechnologii i spintroniki. Materiały te odznaczają się sprzężonymi właściwościami ferromagnetycznymi i ferroelektrycznymi, a często również właściwościami ferrosprężystymi lub ferrotoroidalnymi. Fizyczna istota tego zjawiska oraz obiecujące zastosowania praktyczne (między innymi w pamięciach nieulotnych, aktuatorach, urządzeniach optycznych czy też czujnikach wilgotności) generują duże zainteresowanie tą grupą związków. Multiferroiki swoim zasięgiem obejmują między innymi materiały o strukturze typu Aurivilliusa. Tego rodzaju materiały opisane są wzorem ogólnym $(M_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$, gdzie miejsce M najczęściej zajmowane jest przez bizmut.

Przedmiotem badań, których wyniki są omawiane w niniejszej dysertacji, jest ceramika $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ należąca do układu $Bi_4Ti_3O_{12}$ - $BiFeO_3$ domieszkowana jonami strontu (Sr^{2+}) oraz gadolinu (Gd^{3+}) w ilości 0,2; 0,4; 0,6. Założono, że jony domieszek podstawiają się w bloki perowskitowe w miejsce kationów A struktury $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$. Do otrzymania omawianych materiałów zastosowano metodę reakcji syntezy w fazie stałej z prostych tlenków i węglanów. Na podstawie studiów literaturowych i badań analizy termicznej opracowano warunki technologiczne wytwarzania nowych materiałów ceramicznych $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ oraz $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$. Porównując długości promieni jonowych strontu i bizmutu, założono, że po dokonaniu podstawienia, parametry komórki elementarnej ulegną nieznacznej zmianie skorelowanej ze zmianami właściwości elektrycznych i magnetycznych otrzymanych związków. W przypadku podstawienia w miejsce bizmutu jonów gadolinu, który charakteryzuje się znacznie większym promieniem jonowym, oczekiwano znaczniejszego wpływu modyfikatora na wyżej wymienione właściwości domieszkowanej ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$. W obszarze właściwości elektrycznych główny nacisk został położony na zbadanie wpływu zastosowanych modyfikatorów (Sr^{2+} i Gd^{3+}) na przewodnictwo stałe i zmiennoprądowe, na oporność ziaren oraz granic ziarnowych i zmianę związanych z nimi energii aktywacji. Określenie wpływu domieszek na właściwości magnetyczne ceramiki bazowej sprowadziło się do badań temperaturowych zmian namagnesowania i podatności magnetycznej, a także pomiarów pętli histerezy magnetycznej. Na podstawie badań magnetycznych została wyznaczona liczba jonów magnetycznych, które biorą udział w procesach magnetycznych występujących w badanych materiałach.

Podsumowując, multiferroiki zawierające fazy Aurivilliusa, należące do układu $Bi_4Ti_3O_{12}$ - $BiFeO_3$ stały się obiektem badań ze względu na niezwykle interesujące właściwości, których

pochodzenie nie jest jeszcze do końca jasne. Nie bez znaczenia są również ich potencjalne, szerokie możliwości aplikacyjne. Perowskitopodobne struktury warstwowe dają dużą możliwość „sterowania” właściwościami magnetycznymi i elektrycznymi zarówno poprzez domieszkowanie jak i optymalizację warunków procesu technologicznego. Zaletą tych materiałów jest współistnienie w nich uporządkowania ferroelektrycznego i ferromagnetycznego. Autorka zakładała, że poprzez odpowiednie domieszkowanie i dobór warunków technologicznych efekt ten w zmodyfikowanych materiałach będzie występował w temperaturze pokojowej jak i niższej. Istnieje bowiem niewiele materiałów multiferroicznych (jednofazowych) o takiej właściwości. W ramach niniejszej rozprawy zostały otrzymane nowe materiały multiferroiczne, a przeprowadzone badania podstawowe, zarówno elektryczne jak i magnetyczne, ukazały nowe spojrzenie na mechanizmy, które rządzą właściwościami omawianych materiałów ceramicznych oraz wpłyną na dalsze poszukiwania nowych materiałów funkcjonalnych do zastosowań w sensoryce czy elektronice.

2 MATERIAŁY MULTIFERROICZNE

2.1 KRÓTKA HISTORIA

Narodziny pojęcia efektu magnetoelektrycznego datuje się na rok 1894, w którym Pierre Curie, prowadząc badania nad symetrią kryształów, po raz pierwszy przewidział możliwość istnienia wewnętrznego efektu magnetoelektrycznego (ME) w kryształach charakteryzujących się określoną klasą symetrii [1,2]. Termin „magnetoelektryczny” został użyty po raz pierwszy przez Debey’a w 1926r. [3]. W latach 50-tych ubiegłego wieku L. Landau i E. Lifshitz [4] bazując na teorii grup, określili warunki niezbędne do wystąpienia liniowego efektu magnetoelektrycznego. Problem potraktowali bardzo powierzchownie, bo jak sami napisali: *„Nie będziemy jednak opisywać tych zjawisk bardziej szczegółowo, bo, jak dotąd, nie były obserwowane w żadnej substancji.”*. Niezrażony tym stwierdzeniem Dzyaloshinskii prowadził prace teoretyczne, których celem było poszukiwanie materiału wykazującego efekt magnetoelektryczny. W roku 1959 ogłosił, że wspomniane właściwości powinny wystąpić w antyferromagnetycznym tlenku chromu (III) (Cr_2O_3) [5,6]. Przewidywania Dzyaloshinskiego zostały potwierdzone eksperymentalnie przez Astrov’a oraz Folen’a i współpracowników. Pierwszy z nich odkrył, że pole elektryczne wywołuje magnetyzację w tym związku [7], natomiast Folen, Rado i Stalder potwierdzili efekt odwrotny [8]. Cytowani autorzy zauważyli ponadto, że indukowana polaryzacja elektryczna i magnetyzacja są wprost proporcjonalne do zewnętrznego pola elektrycznego i magnetycznego [9].

Prace teoretyczne nad zagadnieniem sprzężenia magnetoelektrycznego były kontynuowane w początkach lat 60-tych ubiegłego wieku przez O’Dell’a [10], który zaproponował postać równania falowego przeznaczoną do badania propagacji fal elektromagnetycznych w ośrodku magnetoelektrycznym o szczególnie prostej symetrii. Na podstawie obliczeń wykazał, że fale o stałej amplitudzie nie mogą rozprzestrzeniać się gdy podatność magnetoelektryczna jest różna od zera, a ponadto gdy wspomniana podatność przekroczy pewną wartość krytyczną fale elektromagnetyczne gwałtownie zanikają. Uzyskane wyniki implikowały nieoczekiwaną absorpcję albo transfer energii pomiędzy falami o prostopadłych płaszczyznach polaryzacji, co mogło być niezwykle interesujące z aplikacyjnego punktu widzenia.

Początki lat 60. ubiegłego wieku przyniosły także odkrycie pierwszego materiału, który dziś nazywamy multiferroikiem magnetoelektrycznym – mianowicie boracytu niklowo-jodowego $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, w którym ferroelektryczność i słaby ferromagnetyzm pojawia się jednocześnie w temperaturze $T = 64\text{K}$ [11]. Lata 60-te i 70-te XX wieku to rozkwit badań nad

materiałami wykazującymi sprzężenie magnetoelektryczne. Zainteresowanie nimi kształtowało się głównie na podstawie ich potencjalnych zastosowań aplikacyjnych. Wood i Austin w swojej publikacji z roku 1974 zaproponowali kilka prawdopodobnych obszarów aplikacyjnych [12]. W ich zakres wchodziły między innymi mikrofalowe rotatory Faradaya o małych stratach i wysokich przenikalności elektrycznych, a także czułe sensory interferencyjne dla nieodwracalnej propagacji światła, wykorzystujące fakt, że w materiałach magnetoelektrycznych światło biegnące w przeciwnych kierunkach ma różne prędkości.

Jednak rzeczywiste wykorzystanie omawianych materiałów natrafiło na barierę w postaci niewielkiej wartości współczynnika sprzężenia magnetoelektrycznego. Przykładowo współczynnik ten w ortofosforanie (V) terbu (III) ($TbPO_4$) wynosi $\alpha = 7 \cdot 10^{-10}$ s/m [13]. Fakt ten zaważył na znacznym osłabieniu zainteresowania omawianym typem materiałów. Regres w tym obszarze inżynierii materiałowej i fizyki ciała stałego trwał około 20 lat. Zsyntezowanie materiałów jednofazowych o dużo silniejszym efekcie magnetoelektrycznym, a także materiałów dwufazowych (kompozytów dwuskładnikowych) o bardzo silnym efekcie magnetoelektrycznym spowodowało ponowny rozkwit tej tematyki badawczej [14,15,16]. Zainteresowanie świata naukowego silnie powiązanego z nowoczesnym przemysłem w szczególności przykuły materiały wykazujące nie tylko sprzężenie magnetoelektryczne, ale jednocześnie charakteryzujące się dwoma typami uporządkowania- ferromagnetycznym i ferroelektrycznym. Ta klasa materiałów jest sztandarowym przedstawicielem materiałów multiferroicznych, czyli materiałów w których jednocześnie występują minimum dwa z czterech typów uporządkowania dalekiego zasięgu: ferroelektrycznego, ferromagnetycznego, ferroelastycznego lub ferrotoroidalnego.

Nazwę „multiferroiki” po raz pierwszy użył Schmid w roku 1994 [17]. W tym miejscu należy podkreślić, że najliczniejszą grupę multiferroików stanowią materiały wykazujące jednocześnie cechy ferromagnetyczne i ferroelektryczne.

Materiały multiferroiczne są obecnie szeroko stosowane między innymi w technice mikrofalowej, sensorowej, w technice pomiarowej, jako nośniki informacji o bardzo gęstym upakowaniu, jako czytniki informacji [18,19]. Trwają również prace dotyczące zastosowań tego typu materiałów funkcjonalnych w medycynie. Mogą one bowiem zwiększyć szanse walki z nowotworami dzięki nowej diagnostyce oraz nowym metodom dostarczania leków do organizmu [20]. Nie sposób w tym miejscu nie wspomnieć również o próbach zastosowania multiferroików w półprzewodnikach i łączenia ich z materiałami spintronicznymi. Tak powstałe materiały mogą w przyszłości zastąpić pamięć RAM i urządzenia obliczeniowe przynosząc ogromne zyski [18].

2.2 FERROIKI I MULTIFERROIKI

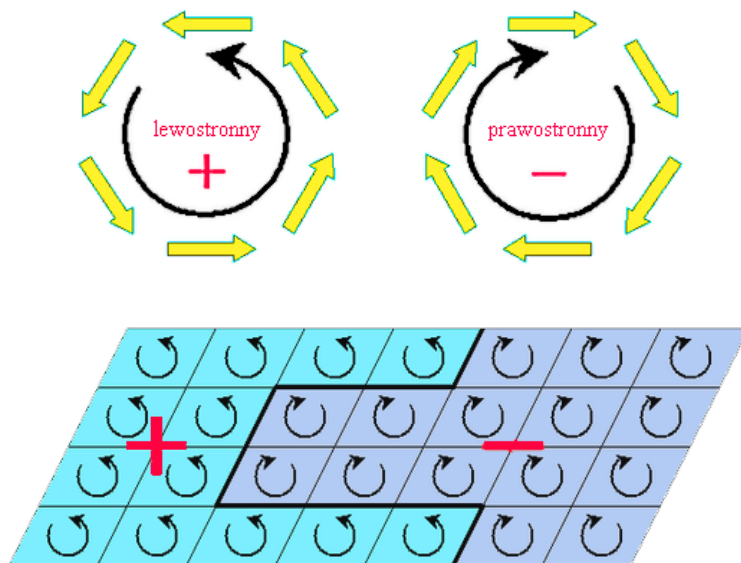
W roku 1970 Aizu [21] przedstawił jednolite podejście do aspektów związanych z materiałami ferroelektrycznymi, ferroelastycznymi i ferromagnetycznymi oraz - wprowadził pojęcie „ferroik”. Kryształ może nosić miano „ferroicznego” kiedy spełnione są następujące warunki:

- kryształ – posiada co najmniej dwa stany orientacji równoważne energetycznie,
- między poszczególnymi stanami równoważnymi można przejść w sposób odwracalny przykładając zewnętrzne pole lub kombinacje pól.

Ponadto niezmiernie ważnym jest również by faza ferroiczna była fazą jednorodną. Nazwa ferroiki obejmuje 4 grupy materiałów:

- Ferromagnetyki – ferromagnetyzm był pierwszą ferroiczną właściwością zaobserwowaną i wykorzystywaną już w starożytności. Przykładem mogą być pierwsze kompasy wynalezione w Państwie Środka w latach 300-200 p.n.e. [22]. Materiały ferromagnetyczne wykazują spontaniczne namagnesowanie, które może być kontrolowane poprzez zewnętrzne pole magnetyczne H . Elektronowy, orbitalny moment pędu odpowiedzialny jest za tak zwany magnetyzm orbitalny, podczas gdy spin elektronu jest odpowiedzialny za magnetyzm spinowy, który często dominuje nad strukturą magnetyczną.
- Ferroelektryki – to grupa materiałów charakteryzująca się istnieniem w pewnym zakresie temperatur co najmniej dwóch równoważnych kierunków polaryzacji spontanicznej. Zmiana kierunku polaryzacji następuje pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Polaryzacja spontaniczna zanika po podgrzaniu kryształu do temperatury Curie. Kryształ znajdujący się w fazie ferroelektrycznej nie posiada środka symetrii. Warto również nadmienić, że każdy ferroelektryk jest jednocześnie piro- i piezoelektrykiem, lecz twierdzenie odwrotne nie jest prawdziwe.
- Ferroelastyki – to kolejna grupa materiałów ferroicznych wprowadzona w 1970 roku przez Kêitsiro Aizu [21]. Materiały tego typu charakteryzują się występowaniem dwóch (lub większej ilości) stanów orientacyjnych przy braku zewnętrznych naprężeń mechanicznych. Porządkowanie stanów następuje poprzez przyłożenie jednoosiowego naprężenia mechanicznego. Ferroelastyczność jest właściwością zależną od struktury. Miarą spontanicznego odkształcenia jest niewielkie zniekształcenie (rzędu tysięcznych części), które powoduje, że symetria kryształu jest zredukowana do podgrupy wyższej klasy symetrii [23,24].

- Ferrotoroiki – to najbardziej „egzotyczna” forma ferroicności. W materiałach ferrotoroicznych wiry magnetyczne komórki elementarnej porządkują się równomiernie w skręcie lewostronnym lub prawostronnym, jak pokazuje to rysunek 1.



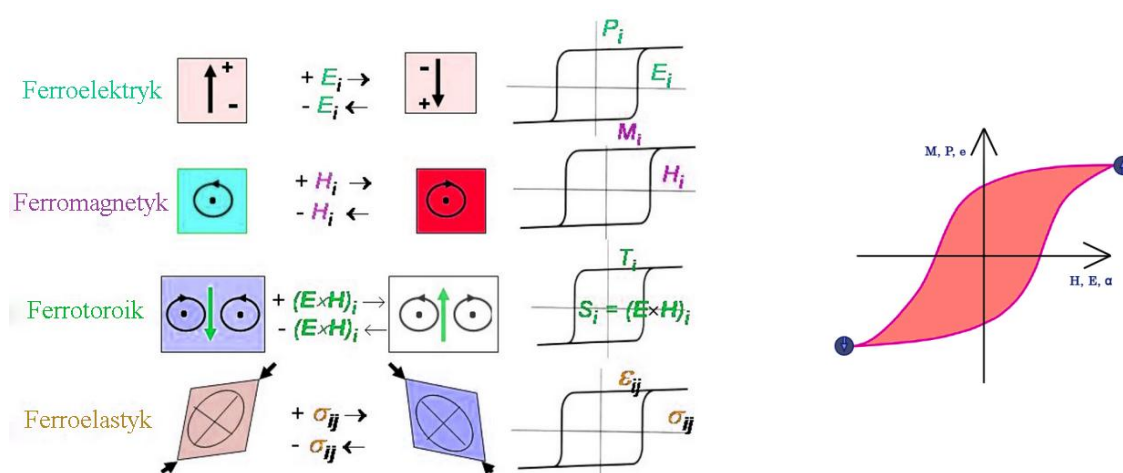
Rys.1. Ferrotoroiczność jako spontaniczne wyrównanie wirów magnetycznych. (a) Wir lewo i prawostronny, dający moment toroidalny odpowiednio „z” i „do” płaszczyzny; (b) Struktura domeny ferrotoroicznej odpowiadająca skrętowi lewo i prawostronnemu [25]

Chociaż koncepcja ferrotorooidalności jest całkiem nowa i wciąż jest przedmiotem dyskusji, jej istnienie jest niemal obowiązkowe z punktu widzenia symetrii. Wyjaśnia to rysunek 2, który pokazuje symetrię znanych ferroików w odniesieniu do operacji inwersji przestrzeni i operacji odwracania w czasie (tj. odwracania spinu). Możliwe są cztery tak zwane stany parzystości, a ferrotorooidalność po prostu wypełnia pole odpowiadające porządkowi ferroicznemu, naruszającemu zarówno symetrię odwrócenia przestrzeni jak i odwrócenia czasu.

	przestrzeń	
czas	niezmienna	zmienna
niezmienny	ferroelastyk 	ferroelektryk
zmienny	ferromagnetyk 	ferrotoroik

Rys.2. Operacje symetrii względem czasu i przestrzeni a uporządkowanie ferroiczne [25]

Mimo, iż ferroicność w wymienionych powyżej materiałach ma różne korzenie i jest konsekwencją występowania wektorów spontanicznej polaryzacji, namagnesowania czy deformacji, to kryształy te łączą wspólne cechy. Pierwszą z nich jest to, że zjawiska powstawania stanów spontanicznych są wynikiem strukturalnych przemian fazowych zachodzących w materiale, podczas których powstają obszary uporządkowania elektrycznego, magnetycznego lub elastycznego zwane domenami. W punkcie przemiany fazowej, czyli w punkcie przejścia ze stanu o symetrii wyższej do stanu o symetrii niższej, występują anomalie właściwości elektrycznych, magnetycznych czy elastycznych. Kolejną cechą charakterystyczną dla wszystkich materiałów ferroicznych jest zależność parametrów uporządkowania od oddziaływań zewnętrznych przyjmująca kształt krzywych histerezy (rysunek 3).



Rys.3. Schematyczna transformacja domen oraz pętle histerezy czterech podstawowych stanów ferroicznych [13,26]

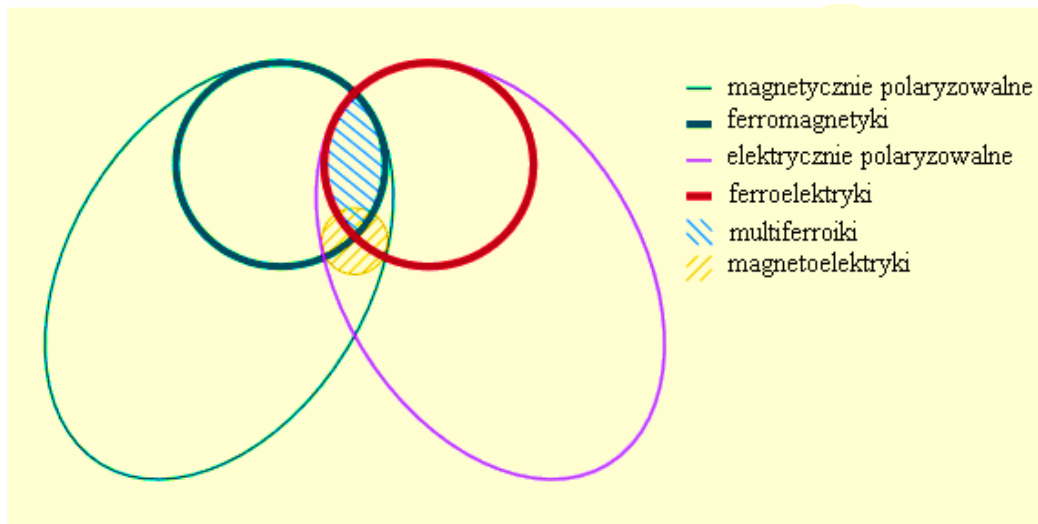
Ponadto niezwykle istotną z aplikacyjnego punktu widzenia jest zdolność omawianych związków do przetwarzania jednego rodzaju energii w drugą [27]. Podsumowanie omówionych powyżej właściwości ferroików pierwszego rzędu stanowi tabela 1.

Tabela 1. Cztery typy porządku ferroicznego [25]

Typ	Właściwości mikroskopowe	Właściwości makroskopowe	Pole siłowe
Ferroelastyk	deformacja	napężenie	napięcie
Ferromagnetyk	moment magnetyczny	namagnesowanie	pole magnetyczne
Ferroelektryk	elektryczny moment dipolowy	polaryzacja	pole elektryczne
Ferrotoroik	wir magnetyczny	torroizacja	pole toroidalne

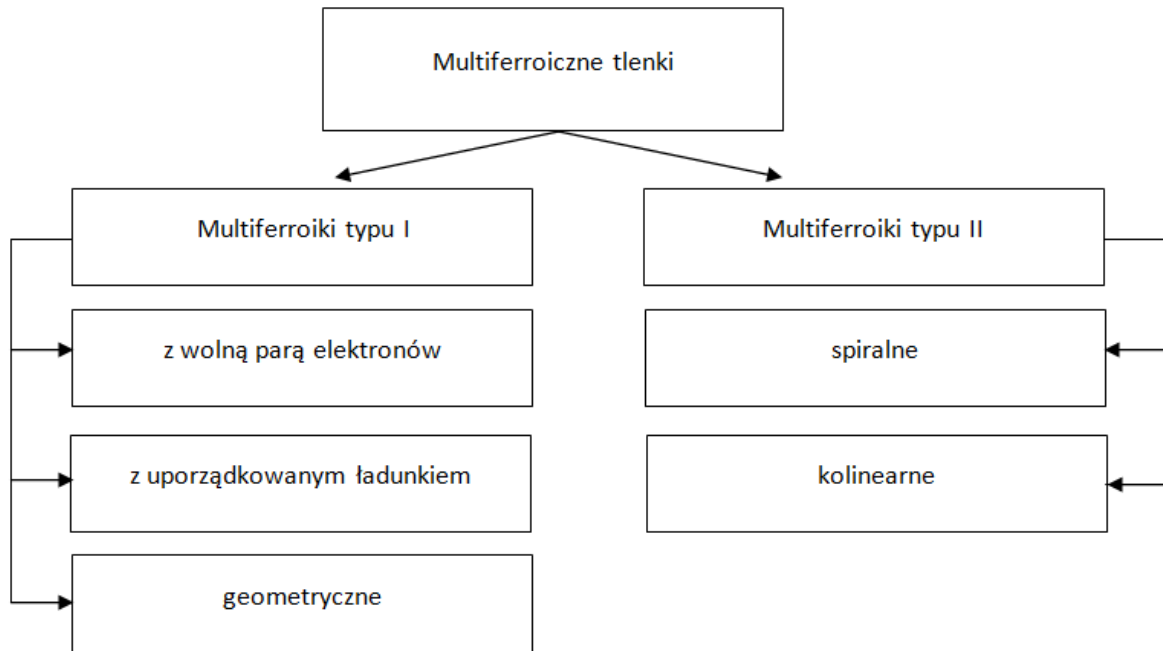
Multiferroiki to materiały, których istnienie zostało przewidziane teoretycznie już w latach sześćdziesiątych XX wieku [19,28,29,30,31]. W tym czasie potwierdzono również eksperymentalnie ich istnienie. Jednak obecność multiferroików w inżynierii materiałowej i fizyce ciała stałego została silnie zaakcentowana dopiero w początkach XXI wieku, dzięki rozwojowi nanotechnologii oraz nowych metod syntezy materiałów [32].

Jak już wspomniano wcześniej, termin „multiferroic” zawdzięczamy H.Schmidowi, który pod tym pojęciem rozumiał materiały posiadające poniżej pewnej temperatury co najmniej dwa stany ferroiczne (rysunek 4). W dalszym etapie prac definicja multiferroika została rozszerzona o uporządkowanie dalekiego zasięgu, co pozwoliło uwzględnić również antyferromagnetyzm. Obecnie mianem multiferroika określa się materiał, w którym występuje więcej niż jedno uporządkowanie dalekiego zasięgu – ferroelektryczne, ferromagnetyczne (antyferromagnetyczne) lub ferroelastyczne. Należy jednak nadmienić, że najczęściej badanymi materiałami multiferroicznymi są materiały cechujące się uporządkowaniem ferroelektrycznym i magnetycznym.



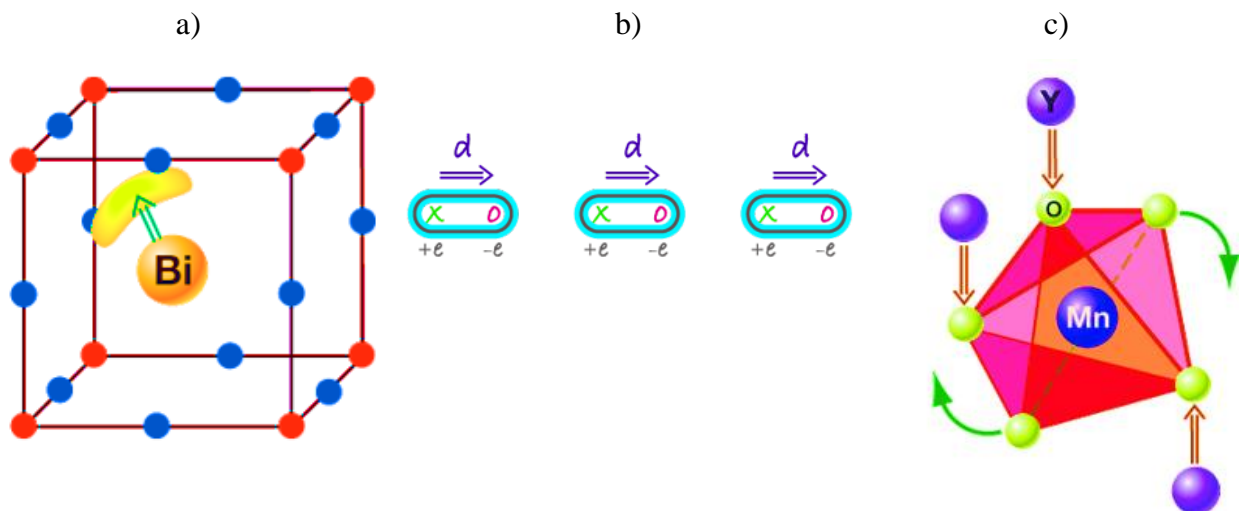
Rys.4. Schemat zależności pomiędzy multiferroikami i materiałami magnetoelektrycznymi [19]

Klasyfikacji multiferroików podjął się D. Khomski dzieląc je na dwa typy (rysunek 5). Multiferroiki pierwszego typu to materiały charakteryzujące się dobrze rozwiniętymi właściwościami ferroelektrycznymi, które zwykle występują znacznie powyżej uporządkowania magnetycznego. Oba rodzaje uporządkowania mają niezależne mechanizmy odpowiedzialne za ich powstanie, a ich pojawienie się jest związane z innymi elementami komórki elementarnej, co skutkuje stosunkowo słabym sprzężeniem magnetoelektrycznym.



Rys.5. Klasyfikacja multiferroików wg D. Khomskiego [33]

Ze względu na to, że powstanie ferroelektryczności w multiferroikach I typu może mieć różne przyczyny, zostały one podzielone na trzy podgrupy (rysunek 6).



Rys.6. Trzy podgrupy ferroelektryczności w multiferroikach: (a) Materiały takie jak BiFeO_3 i PbVO_3 - porządkowanie wolnej pary elektronów (żółty płat) przyczyniające się polaryzacji (zielona strzałka), (b) System z uporządkowanym ładunkiem, (c) „Geometryczny” mechanizm powstawania polaryzacji w YMnO_3 [34]

Pierwszą z nich są multiferroiki „samotna para” (z ang. lone pair). Przykładem tego typu materiałów są manganian bizmutu BiMnO_3 oraz żelazian bizmutu BiFeO_3 . Źródłem ferroelektryczności jest w nich jon bizmutu Bi^{2+} , który posiada dwa elektrony walencyjne

niebiorące udziału w wiązaniu krystalicznym. Ta „samotna para” jest przyczyną silnego spolaryzowania, a jej położenie w komórce elementarnej determinuje polaryzację spontaniczną. Drugą podgrupą są multiferroiki z uporządkowanym ładunkiem (z ang. charge ordered). Standardowym przykładem tego typu związków są tlenek żelaza (II) diżelaza (III) Fe_3O_4 oraz żelazian lutetu LuFe_2O_4 . Lokalizacja ładunków dodatnich na kationach Fe oraz na wiązaniach kowalencyjnych prowadzi do pojawienia się wypadkowej polaryzacji spontanicznej [35]. Ostatnia podgrupa multiferroików I typu kryje się pod nazwą multiferroiki geometryczne (z ang. geometrically frustrated). Są to z jednej strony materiały słabo zbadane, a jednocześnie bardzo obiecujące pod względem aplikacyjnym. Przykładem tego typu materiałów są manganian (III) itru YMnO_3 oraz nikielany pierwiastków ziem rzadkich RNiO_3 . Ferroelektryczność w tych materiałach jest konsekwencją przechylenia praktycznie sztywnych bloków MnO_5 . Przechylenie to ma na celu zapewnienie ściślejszego upakowania, w wyniku czego jony tlenu zbliżają się do znacznie mniejszych jonów Y [36]. Warto nadmienić, że w tej grupie materiałów jest obserwowane silne sprzężenie między ferroelektrycznym i magnetycznym parametrem porządku oraz występowanie anomalii statycznej przenikalności elektrycznej w pobliżu magnetycznego przejścia fazowego. Z tego powodu multiferroiki geometryczne są niezwykle interesujące z punktu widzenia realizacji aplikacji z czterema stanami pamięci [32].

W multiferroikach drugiego typu właściwości ferroelektryczne silnie zależą od magnetycznych, co powoduje silne sprzężenie tych dwóch rodzajów właściwości. Przedstawicielami tej klasy materiałów jest większość manganitów ziem rzadkich: TbMnO_3 [37], ErMnO_3 [38], YbMn_2O_5 [39], TmMn_2O_5 [40,41], YMn_2O_5 [42], TbMn_2O_5 [43] i DyMn_2O_5 [44]. Wszystkie wymienione związki pokazują kolosalny efekt magnetoelektryczny. Główną wadą tego typu materiałów jest bardzo mała wartość polaryzacji. Multiferroiki drugiego typu można podzielić na dwie podgrupy: multiferroiki spiralne (w których ferroelektryczność wynika ze szczególnego typu magnetyzmu spiralnego) oraz multiferroiki kolinearne (w którym ferroelektryczność jest wywołana przez kolinearne struktury magnetyczne). W pierwszym przypadku źródłem spiralnego uporządkowania magnetycznego jest tzw. frustracja magnetyczna. W tym drugim przypadku momenty magnetyczne są wyrównane do konkretnej osi - bez koniecznego zaangażowania oddziaływań spin-orbita. Polaryzacja może pojawić się w tych materiałach jako konsekwencja ograniczenia wymiany, ponieważ sprzężenie magnetyczne zmienia się w zależności od pozycji atomowych [32].

Wadą omówionych powyżej multiferroików jednofazowych jest mała wartość sprzężenia magnetoelektrycznego. Typowe wartości sprzężenia magnetoelektrycznego w multiferroikach jednofazowych są rzędu $\alpha = 10^{-11}$ - 10^{-9} s/m [45]. Wciąż trwają prace nad jej podwyższeniem

[46,47,48,49,50]. Jednak należy pamiętać, że jej górny limit jest określony poprzez wyrażenie (1):

$$\alpha^2 < \mu_0 \epsilon_0 \chi_M \chi_E \quad (1)$$

gdzie:

α - sprzężenie pomiędzy własnościami magnetycznymi i elektrycznymi,

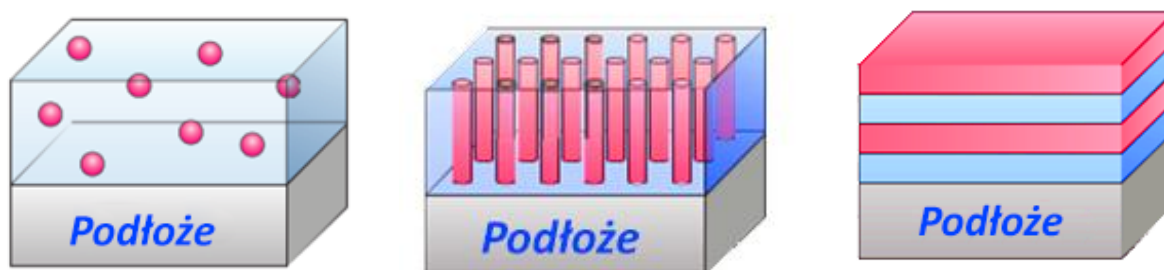
μ_0 – przenikalność magnetyczna próżni,

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni,

χ_M - podatność magnetyczna,

χ_E - podatność elektryczna [35].

Wielką nadzieją materiałów multiferroicznych są multiferroiki heterostrukuralne. W materiałach tych sprzężenie magnetoelektryczne zachodzi pomiędzy dwoma materiałami ferroicznymi dzięki efektom powierzchniowym. Obie fazy: ferroelektryczna i ferromagnetyczna mogą być dobierane i optymalizowane niezależnie, a następnie sprzęgane z wykorzystaniem zjawisk deformacyjnych lub elektrycznych [35]. Tak powstałe struktury cechuje silne sprzężenie magnetoelektryczne (rzędu $10^{-6} \frac{s}{m}$) [51]. Istnieją trzy możliwości realizacji multiferroików heterostrukuralnych: czy to w formie inkluzji jednej fazy w drugiej, czy to w formie prętów jednej fazy “zatopionych” w drugiej fazie, czy wreszcie w formie warstw (rysunek 7).



Rys.7. Trzy rodzaje heterostruktur: (a) typ 0-3, (b) typ 1-3, (c) typ 2-2 [52]

Ostatni sposób wytwarzania multiferroików heterostrukuralnych jest najczęściej stosowany, ponieważ w aplikacyjnym aspekcie materiały te stanowią integralną część kondensatorów. Pamiętać należy, że faza ferromagnetyczna jest prawie zawsze przewodząca, więc warstwy ferroelektryczne pełnią rolę izolacyjną w trakcie polaryzowania ich odpowiednio wysokim napięciem.

2.3 TERMODYNAMICZNY OPIS LINIOWYCH MULTIFERROIKÓW

W podejściu termodynamicznym do opisanego układu multiferroicznego wykorzystuje się energię wewnętrzną układu U , którą można zapisać w następującej postaci (2):

$$dU = Tds + \sigma_{ij} dx_{ij} + E_i dP_i + H_i dM_i \quad (2)$$

gdzie:

T – temperatura,

σ_{ij} - tensor zewnętrznie przyłożonego naprężenia mechanicznego drugiego rzędu (pomijane dla uproszczenia),

E_i - wektor przyłożonego pola elektrycznego,

H_i - wektor przyłożonego pola magnetycznego,

dx - odkształcenie,

dP - polaryzacja elektryczna,

dM - polaryzacja magnetyczna,

dS - entropia.

Jednym z bardzo użytecznych potencjałów termodynamicznych jest energia swobodna Gibbsa (zwana również funkcją Gibbsa), która jest funkcją parametrów makroskopowych i pozwala precyzyjnie opisać stan rozpatrywanego układu multiferroicznego. Energię swobodną Gibbsa można przedstawić za pomocą wyrażenia (3):

$$G = U - TS - \sigma x - EP - HM \quad (3)$$

Różniczkując zależność (3) otrzymujemy (4):

$$dG = -SdT - x d\sigma - P dE - M dH \quad (4)$$

Ponieważ funkcja Gibbsa jest funkcją zmiennych T, σ, E, H , zatem różniczka energii swobodnej Gibbsa wyraża się następująco (5):

$$dG = \left(\frac{dG}{dT}\right)_{\sigma,E,H} dT + \left(\frac{dG}{d\sigma}\right)_{T,E,H} d\sigma + \left(\frac{dG}{dE}\right)_{\sigma,T,H} dE + \left(\frac{dG}{dH}\right)_{\sigma,E,T} dH \quad (5)$$

Porównując zależność (4) oraz (5) otrzymuje się wyrażenia różniczkowe odpowiednio dla następujących funkcji stanu termodynamicznego: entropii, naprężenia, polaryzacji elektrycznej i polaryzacji magnetycznej układu multiferroicznego (6):

$$\left\{ \begin{array}{l} S = -\left(\frac{dG}{dT}\right)_{\sigma,E,H} \\ x = -\left(\frac{dG}{d\sigma}\right)_{T,E,H} \\ P = -\left(\frac{dG}{dE}\right)_{\sigma,T,H} \\ M = -\left(\frac{dG}{dH}\right)_{\sigma,E,T} \end{array} \right. \quad (6)$$

Potencjał termodynamiczny Φ^{ME} magnetoelektrycznych multiferroików można przedstawić następującą zależnością (7) [53]:

$$\Phi^{ME} = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 - PE + \alpha' M^2 + \frac{\beta'}{2} M^4 - MH + \gamma P^2 M^2 \quad (7)$$

gdzie:

P – funkcja polaryzacji,

M – namagnesowanie,

E – natężenie pola elektrycznego,

H – natężenie pola magnetycznego,

Φ_0 – energia swobodna stanu podstawowego,

$\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ – współczynniki potencjału termodynamicznego zależne od temperatury,

γ – współczynnik sprzężenia magnetoelektrycznego.

Niezbędnym warunkiem występowania efektu magnetoelektrycznego jest współlistnienie zarówno dipoli elektrycznych jak i magnetycznych. Efekt magnetoelektryczny polega na zmianie polaryzacji elektrycznej (P) pod wpływem zmiany pola magnetycznego (H) [54].

Dotychczas nieznanym jest model, który opisywałby mechanizm sprzężenia magnetoelektrycznego występujący w multiferroikach, a w szczególności w multiferroikach jednofazowych. Za względu na złożoność struktury tych materiałów, teoretyczny model opisujący podejście mikroskopowe jest praktycznie niemożliwy. Z tego powodu

termodynamiczny opis materiałów multiferroicznych jest pożądanym i przydatnym, mimo iż nie odnosi się on do mikroskopowych przyczyn występowania sprzężenia magnetoelektrycznego.

Efekt magnetoelektryczny jest to zjawisko polegające na sprzężeniu pomiędzy właściwościami magnetycznymi oraz elektrycznymi w ciałach stałych. Polega ono na generowaniu polaryzacji elektrycznej (P) w ciele stałym poprzez przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne (H), lub odwrotnie – generowaniu namagnesowania (M) poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego (E) [55].

Sprzężenie magnetoelektryczne jest interesującą, przede wszystkim ze względów aplikacyjnych, właściwością niektórych multiferroików. Miarą efektu magnetoelektrycznego jest współczynnik sprzężenia magnetoelektrycznego α [56,57]. Elektrycznie indukowany efekt magnetoelektryczny definiowany jest jako zmiana namagnesowania materiału (M), spowodowana przyłożeniem zewnętrznego pola elektrycznego (E) (8) [18]:

$$\alpha_E = \left(\frac{\partial M}{\partial E} \right) \left[\frac{S}{m} \right]_{SI} \quad (8)$$

Przy założeniu, że przenikalność dielektryczna ośrodka $\epsilon_r \gg 1$, podatność elektryczna χ wyraża się wzorem (9):

$$\chi = \epsilon_r - 1 \quad (9)$$

Stąd polaryzacja elektryczna wynosi (10):

$$P = \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (10)$$

gdzie ϵ_0 jest przenikalnością dielektryczną próżni.

Magnetycznie indukowany efekt magnetoelektryczny polega na zmianie polaryzacji elektrycznej (E) pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego (H). Współczynnik sprzężenia magnetoelektrycznego można zapisać w następującej postaci (11):

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial P}{\partial H} \right) \cong \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\partial E}{\partial H} \right) \quad (11)$$

Korzystając z tego, że (12):

$$E = \frac{V}{d} \quad (12)$$

gdzie V jest napięciem a d jest grubością materiału dielektryka, w indukowanym magnetycznie efekcie magnetoelektrycznym współczynnik sprzężenia magnetoelektrycznego przyjmuje następującą postać (13):

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial P}{\partial H} \right) \cong \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{\partial E}{\partial H} \right) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{t} \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right) = \alpha_H^V \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (13)$$

Z zależności (13) otrzymuje się indukowany magnetycznie napięciowy współczynnik magnetoelektryczny α_H^V (14):

$$\alpha_H^V = \left(\frac{\partial E}{\partial H} \right) = \frac{1}{t} \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right) \left[\frac{V}{cm \cdot Oe} \right]_{CGS} \quad (14)$$

Istnieją dwa typy sprzężenia magnetoelektrycznego:

- bezpośredni,
- pośredni.

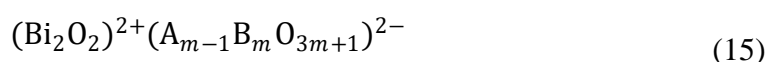
Bezpośredni typ sprzężenia elektromagnetycznego jest charakterystyczny dla multiferroików jednofazowych. W tym przypadku, bezpośrednie przyłożenie pola elektrycznego lub magnetycznego, powoduje zmianę magnetyzacji i odpowiednio polaryzacji elektrycznej układu [58].

Drugi typ sprzężenia, występuje w multiferroicznych kompozytach. W tym przypadku zastosowane pole magnetyczne lub elektryczne nie ma bezpośredniego wpływu na magnetyzację czy polaryzację elektryczną. Przyczynkiem do wystąpienia efektu magnetoelektrycznego jest w tym wypadku magnetostrykcja oraz efekt piezoelektryczny. Nośnikami sprzężenia magnetoelektrycznego są oddziaływania mechaniczne [59].

3 AKTUALNY STAN WIEDZY O $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$

3.1 RYS LITERATUROWY

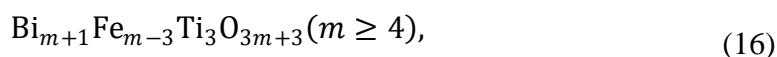
Bizmutowe tlenki warstwowe o strukturze perowskitopodobnej po raz pierwszy zostały zsyntezowane przez Aurivilliusa w 1949r. [60,61]. Nazywane są również fazami Aurivilliusa. Składają się one z łańcuchów oktaedrów tlenowych rozdzielonych warstwami bizmutowo-tlenowymi, w których bizmut występuje tylko i wyłącznie w postaci jonów trójwartościowych Bi^{3+} . Ogólną formułę związków w postaci (15) [60]:



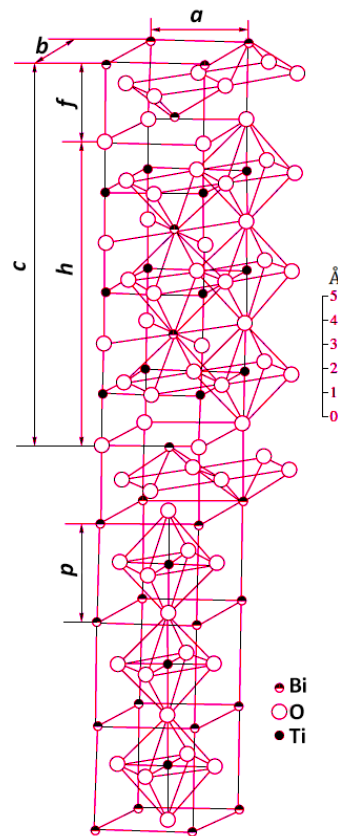
wprowadził Subbarao w 1969 roku [62]. W podsieci A znajdują się duże kationy, między innymi strontu, wapnia czy baru [63,64]. Natomiast podsieć B jest odpowiednim miejscem dla kationów metali przejściowych takich jak tytan, niob czy mangan [65,66].

3.1.1 Własności związków należących do układu $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$

Wprowadzając w podsieć B jony żelaza otrzymano grupę związków opisanych wzorem (16) [60]:



Związki te łączą w sobie właściwości ferroelektryczne, półprzewodnikowe i ferromagnetyczne [67,68]. Bloki perowskitowe $(\text{Bi}_{m-1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}$ i warstwy bizmutowo-tlenowe $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ występują w nich naprzemiennie w kierunku [001] [69]. Zmienna m wskazuje liczbę perowskitopodobnych warstw pomiędzy $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Przyjmuje ona wartości zarówno całkowite jak i wymierne. Wartości wymierne przybiera w przypadku, gdy mamy do czynienia ze strukturą będącą mieszaniną warstw o różnej grubości [70].



Rys.8. Komórka elementarna związku $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ na przykładzie $Bi_4Ti_3O_{12}$ [69]

Wartości f i h widoczne na rysunku 8 są związane z parametrem c komórki elementarnej następującymi zależnościami (17):

$$f + h = \frac{c}{2} \quad (17)$$

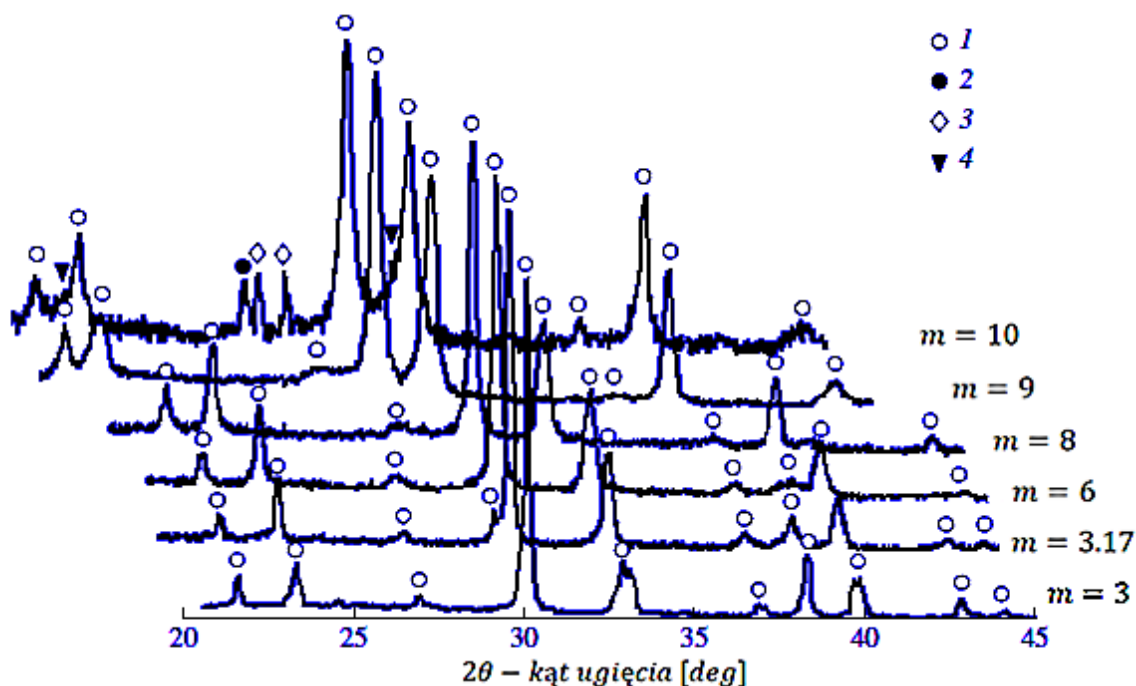
oraz (18):

$$h = pm \quad (18)$$

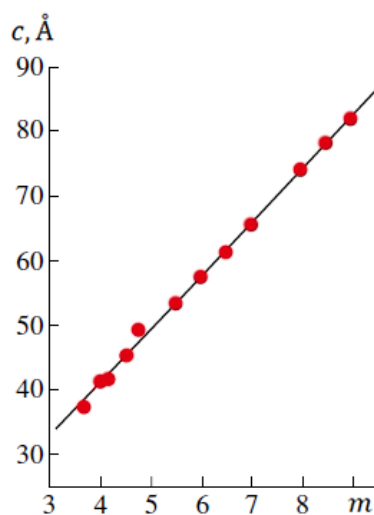
gdzie p jest średnią grubością warstwy perowskitopodobnej.

Otrzymanie jednorodnych struktur w układzie $Bi_4Ti_3O_{12} - BiFeO_3$ jest niezwykle trudne [71,72], ale nie jest niemożliwe. Autorzy pracy [72] udowodnili, że zastosowanie odpowiednio dobranych warunków technologicznych prowadzi do otrzymania materiału jednofazowego, pozbawionego wszelkich zanieczyszczeń. Omawiane związki, ze względu na współistnienie w nich w pewnym zakresie temperatur, faz ferroelektrycznej i ferromagnetycznej [67,68], stanowią niezwykle ciekawy i jak dotąd nie do końca poznany materiał badawczy.

Uwaga wielu naukowców skupiała się dotychczas jedynie na tytanianie bizmutu (III) ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) i żelazianie (III) bizmutu (III) (BiFeO_3). Jednymi z prekursorów badań związków przynależących do systemu $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{BiFeO}_3$ byli N. Lomanova i współautorzy [69]. Badali oni związki posiadające od $m = 3$ do $m = 10$ warstw perowskitopodobnych między dwoma warstwami bizmutowo-tlenowymi. Na podstawie przeprowadzonych badań XRD (rysunek 9) zauważyli, że materiały charakteryzujące się wartościami $m \leq 8$ są jednorodne – cechują się całkowitym brakiem zanieczyszczeń lub ich śladową ilością. W ceramice zawierającej 9 lub więcej warstw perowskitopodobnych, w znacznej ilości obecne są natomiast produkty pośrednie takie jak $\gamma - \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ czy też BiFeO_3 , co powoduje, iż ceramika przestaje być materiałem jednofazowym. Autorzy tłumaczą takie zachowanie powolną kinetyką zachodzących reakcji chemicznych, a także niestabilnością faz Aurivilliusa dla $m \geq 9$.



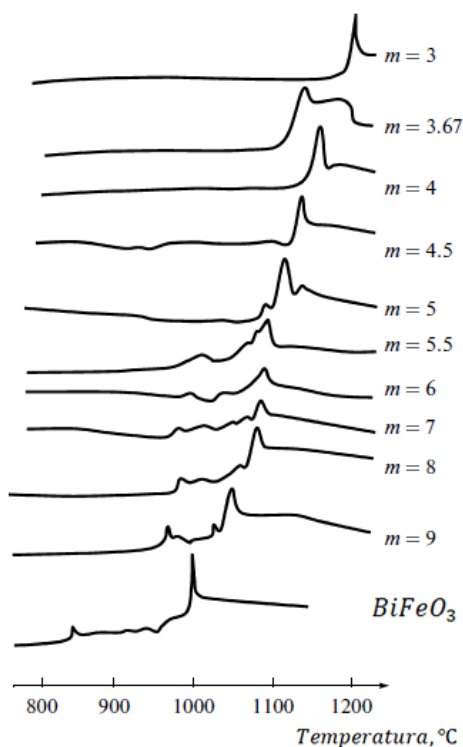
Rys.9. Dyfraktogramy rentgenowskie ceramiki $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ (spiekanie przez 24 godziny w temperaturze $T = 800^\circ\text{C}$) (1) Fazy Aurivilliusa, (2) $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (3) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, (4) BiFeO_3 [69]



Rys.10. Parametr c komórki elementarnej w funkcji liczby warstw perowskitopodobnych w ceramice $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ [69]

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań rentgenowskich autorzy cytowanej pracy [69] wyznaczyli stałe sieciowe (rysunek 10) i zauważyli, że wraz ze wzrostem liczby warstw perowskitopodobnych parametr c komórki elementarnej wzrasta niemalże liniowo, co świadczy jedynie o nieznacznych zmianach wymiaru parametru c wraz ze wzrostem m .

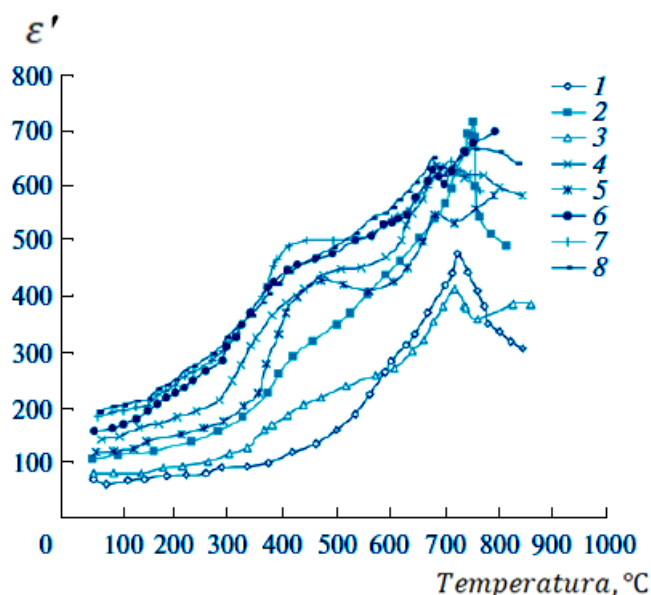
Wzrost niestabilności faz Aurivilliusa spowodowany zwiększeniem liczby warstw $(\text{Bi}_{m-1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}$ potwierdzają wyniki analizy termicznej prezentowane w pracy [73] (rysunek 11).



Rys.11. Krzywe termoanalityczne dla związków $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ [73]

Wyniki analizy termicznej, przeprowadzonej w zakresie temperatur $T = (800-1200)^\circ\text{C}$, wykazały systematyczny spadek stabilności termicznej omawianych związków wraz ze wzrostem liczby bloków perowskitowych przedzielających warstwy bizmutowo - tlenowe. Związek zawierający 3 warstwy perowskitopodobne w komórce elementarnej ($m = 3$) zachowuje stabilność aż do temperatury około $T = 1200^\circ\text{C}$. Wraz ze wzrostem liczby m krytyczna temperatura przesuwa się ku niższym wartościom i tak dla $m = 9$ związek traci stabilność już w temperaturze nieznacznie wyższej od $T = 900^\circ\text{C}$.

Liczba warstw perowskitopodobnych oddziałuje nie tylko na stabilność związku, ale ma również decydujący wpływ na szeroko pojęte właściwości związków, między innymi na ich właściwości dielektryczne. Przenikalność elektryczna wyznaczona w temperaturze pokojowej wykazuje tendencję wzrostową wraz ze zwiększającą się wartością parametru m . Liczba bloków perowskitowych wpływa również na kształt charakterystyki temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej (rysunek 12) [74].

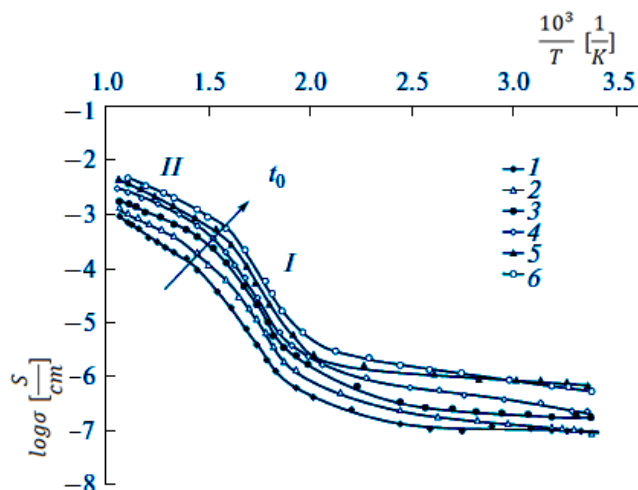


Rys.12. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej dla związku $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ z różną liczbą warstw perowskitopodobnych: (1) 4, (2) 4,5, (3) 5, (4) 5,5, (5) 6, (6) 7, (7) 8, (8) 9 [74]

Krzywe $\varepsilon'(T)$ wyznaczone dla związków zawierających mniej niż 5 warstw perowskitowych charakteryzują się jednym wąskim maksimum. Maksimum to jest związane z przejściem strukturalnym z fazy rombowej do tetragonalnej. Według Srinivasa i współautorów [75] przejście to ma cechy przejścia pierwszego rodzaju. Twierdzenie to pozostaje w opozycji do wcześniejszych ustaleń, zgodnie z którymi w otoczeniu temperatury $T = 830^\circ\text{C}$ następuje początek rozkładu związku żelazianu (III) bizmutu (III) [76,77,69].

Dla związków zawierających większą ilość warstw perowskitopodobnych, oprócz głównego maksimum na charakterystyce $\varepsilon'(T)$ zauważyć można dodatkowe, silnie rozmyte maksimum poniżej $T = 800^\circ\text{C}$ [74]. Amirov [78] przypisuje takie zachowanie wzrostowi grubości warstw perowskitopodobnych, zawierających w strukturze związków $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ głównie żelazian (III) bizmutu (III).

Badania temperaturowych zależności przewodnictwa stałoprądowego opisane w pracy [74] pokazały, że grubość warstw perowskitopodobnych wpływa również na wartość przewodnictwa w tych związkach. Układ krzywych na rysunku 13 wskazuje, że jego wartość wzrasta wraz ze zwiększającą się ilością bloków perowskitowych zawartych między dwiema warstwami bizmutowo – tlenowymi.

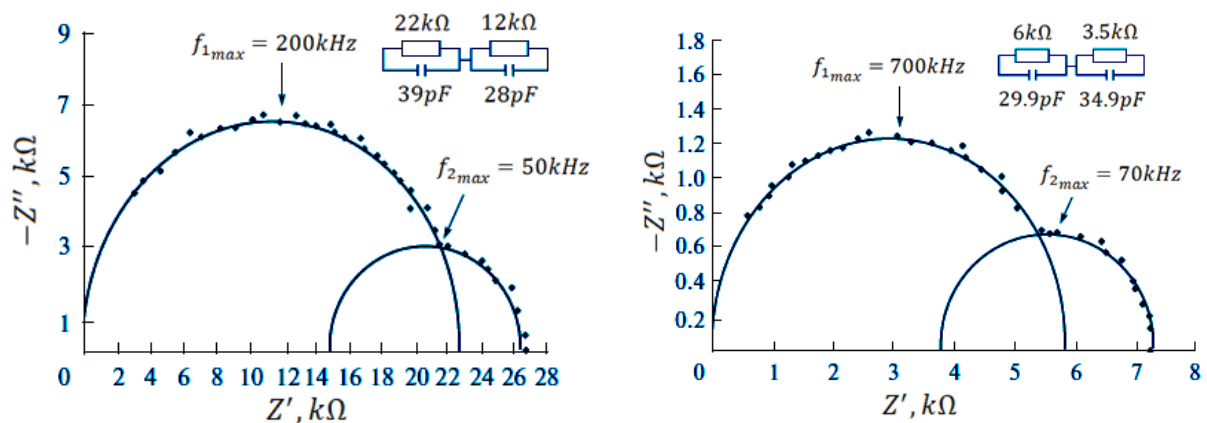


Rys.13. Wykres Arrheniusa dla związku $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ z różną liczbą warstw perowskitopodobnych: (1) 4, (2) 5, (3) 5,5, (4) 6, (5) 8, (6) 9 ($f = 500\text{kHz}$) [74]

W cytowanej pracy [74] zostały również szeroko opisane wyniki badań impedancyjnych.

a)

b)



Rys.14. Wykres Nquista związku $\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ ($m=7$) zmierzony w temperaturze (a) 350°C i (b) 400°C [74]

Na przykładowych wykresach Nyquista (rysunek 14) [74], otrzymanych w temperaturze $T = 350^{\circ}\text{C}$ i $T = 400^{\circ}\text{C}$ widać zaznaczone punkty pomiarowe układające się w dwa połączone półokręgi, których środki znajdują się na osiach x . Jeden z nich (w zakresie wyższych częstotliwości) reprezentuje zmiany procesów relaksacyjnych w ziarnach, drugi (w niskich częstotliwościach) w granicach ziarnowych. Taki wygląd widm impedancyjnych sugeruje możliwość wyboru podwójnego układu Voighta jako elektrycznego układu zastępczego do opisu uzyskanych widm impedancyjnych. Energia aktywacji wyznaczona na podstawie nachylenia zależności czasów relaksacji od odwrotności temperatury wynosi $E_a = 0,9\text{eV}$. Otrzymane wyniki wskazują, że główny wkład w przewodnictwo elektryczne pochodzi od ruchu polaronów we wnętrzu ziaren.

Literatura przedstawia wiele ciekawych publikacji dotyczących multiferroizmu w strukturach Aurivilliusa, jednakże związek $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ jest stosunkowo słabo zbadany. Do najważniejszych prac omawiających tematykę właściwości związku należą prace Lomanova, Gusarova [69,73,74], Srinivasa [75] czy też Krzhizhanovskaya [79]. Autorzy prac wskazują, że jak dotąd mechanizm współistnienia porządkowania magnetycznego i ferroelektrycznego w materiałach multiferroicznych nie jest dobrze poznany [69,65]. W publikacjach zwrócono również uwagę na potrzebę dokładnego zbadania właściwości związków zawierających fazy Aurivilliusa, pod kątem ich szerokich, potencjalnych zastosowań.

W związku z powyższym, głównym celem niniejszej pracy było określenie wpływu nie tylko samej technologii związku $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ na właściwości elektryczne i magnetoelektryczne, ale również zbadanie wpływu domieszkowania tejże ceramiki jonami homoi heterowalencyjnymi. Praca ta jest zatem odpowiedzią na niedobór informacji dotyczących sześciowarstwowego związku multiferroicznego $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ zawierającego fazy Aurivilliusa.

3.1.2 Ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ – studia literaturowe

Spośród kilku związków przynależących do grupy o ogólnej formule $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ swoimi właściwościami uwagę przykuwa ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$. Technologia tego sześciowarstwowego związku o strukturze typu Aurivilliusa, podobnie jak w przypadku innych przedstawicieli należących do omawianej rodziny, jest niezwykle skomplikowana. Otrzymanie bowiem czystego materiału, lub materiału z marginalną ilością obcej fazy jest bardzo trudne. Dla przykładu, autorzy pracy [79] zaobserwowali oprócz fazy dominującej $\text{Bi}_7\text{Ti}_{3.09\pm 0.08}\text{Fe}_{3.03\pm 0.17}\text{O}_{21\pm 0.10}$ również niewielką ilość dodatkowej fazy $\text{Bi}_2\text{Ti}_{0.24}\text{Fe}_{3.77}\text{O}_9$. Lomanova i Gusarov [80] udowodnili, że na tworzenie się jednolitych warstw perowskitopodobnych związku $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ w układzie Bi_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 wpływa skład fazowy mieszaniny wyjściowej. Aktywne tworzenie się faz Aurivilliusa rozpoczyna się powyżej temperatury topnienia fazy powierzchniowej α – Bi_2O_3 . Wraz ze wzrostem temperatury, szybkość tworzenia się $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ zwiększa się gwałtownie skacząc w punkcie topnienia fazy γ – Bi_2O_3 . Początkowe etapy syntezy dają fazy Aurivilliusa o mniejszej liczbie warstw niż wynika z wyjściowej stechiometrii mieszaniny.

Trudności w przeprowadzeniu syntezy w fazie stałej związku $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ autorzy łączą z niskim stopniem zarodkowania, który jest z kolei konsekwencją reorganizacji potrzebnej w pierwszej sferze koordynacyjnej. Liczba najbliższych sąsiadów zmienia się bowiem z 7 - w fazie γ – Bi_2O_3 - na 12 w warstwach perowskitopodobnych $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ [81]. Procesem, który ogranicza szybkość powstawania związku $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ jest przenoszenie masy reagenta do strefy reakcji. Faza ciekła pojawia się w mieszaninie w zakresie temperatur $T = (800-870)^\circ\text{C}$ i wtedy to następuje wzrost szybkości formowania się oczekiwanego związku. W celu zintensyfikowania tworzenia się odpowiednich faz Aurivilliusa w układzie Bi_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 autorzy zalecają stosowanie drobnego proszku wyjściowego oraz ponowne zmielenie go przed obróbką cieplną. Zwiększenie szybkości przenoszenia masy poprzez wprowadzenie niskotopliwej domieszki heterofazowej do układu, również przyspiesza tworzenie się pożądanых faz.

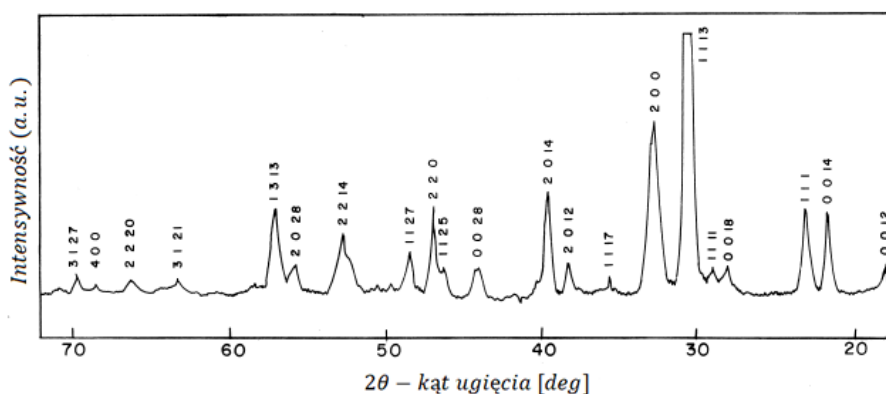
Istnieje wiele metod wytwarzania ceramiki z układu $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 takich jak:

- metody reakcji w fazie stałej:
 - a) synteza tlenków (Bi_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3),
 - b) synteza ze stechiometrycznych ilości Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,
 - c) synteza stechiometrycznych ilości BiFeO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 ,

- d) synteza stechiometrycznych ilości BiFeO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [80],
- metoda Pechiniego [82],
 - metoda zol-żel (nanocząsteczki przygotowywane są z zastosowaniem zmodyfikowanej metody zol-żel z wykorzystaniem kompleksu cytrynianowego i prekursorów stosowanych do wytwarzania cienkich warstw) [83],
 - metoda współstrącanie – kalcynacja [84].

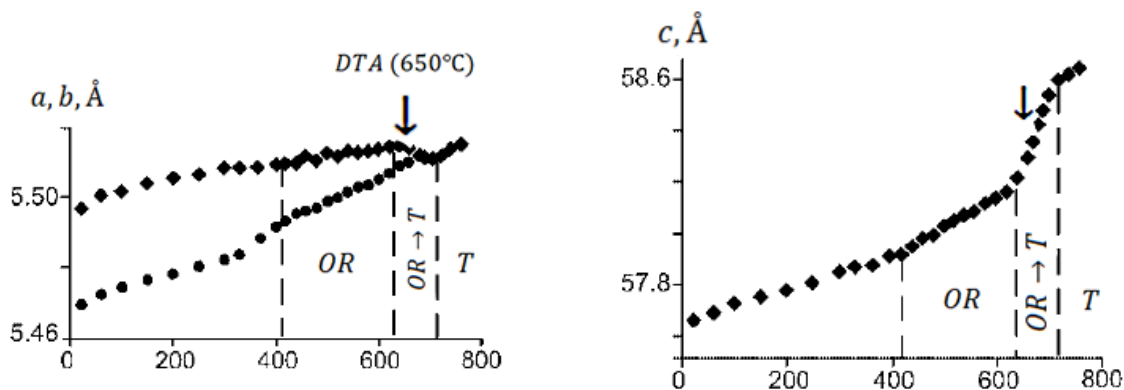
Spośród wyżej wymienionych metod najczęściej stosowana jest metoda reakcji w fazie stałej. Za jej stosowaniem przemawia fakt otrzymania dużych ilości materiałów, czyli produkcja materiału na skalę przemysłową, co jest niezwykle istotne z aplikacyjnego punktu widzenia.

Właśnie metodą reakcji w fazie stałej Srinivas i współautorzy [75] wytworzyli ceramikę $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, którą następnie poddali szeregowi badań. Przeprowadzona przez nich analiza widma uzyskanego na podstawie badań rentgenowskich wykazała (rysunek 15), że otrzymany związek należy do układu rombowego, a parametry komórki elementarnej są następujące: $a = 5.45\text{Å}$, $b = 5.48\text{Å}$ oraz $c = 58.23\text{Å}$. Stosunek $\frac{a}{b}$ wynosi 1,006. Badania rentgenowskie uzupełnili autorzy pracy [79] wykazując, że związek $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ oprócz posiadanej struktury rombowej, należy do grupy przestrzennej $F2mm$. Wyliczone przez nich parametry komórki elementarnej ($a = 5.4699\text{Å}$, $b = 5.4924\text{Å}$ oraz $c = 57.551\text{Å}$) są zbliżone do wyników autorów innych prac, a odstępstwa wynikają zapewne z różnych warunków technologicznych.



Rys.15. Dyfraktogram rentgenowski ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [75]

W tym miejscu należy nadmienić, że autorzy cytowanej pracy [79] dokonali także pomiarów rentgenowskich w zależności od temperatury i wyznaczyli zależności temperaturowe parametrów sieci krystalicznej (rysunek 16).

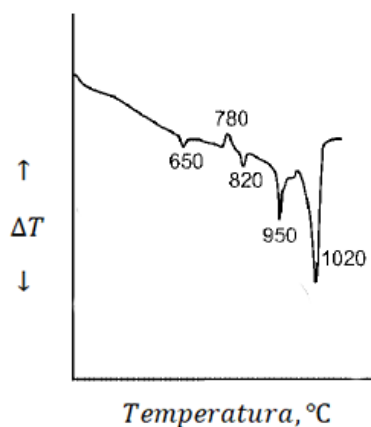


Rys.16. Parametry komórki rombowej ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ w funkcji temperatury [74]

Spośród prezentowanych charakterystyk temperaturowych na szczególną uwagę zasługuje zależność $c(T)$, na której możemy wyróżnić trzy obszary:

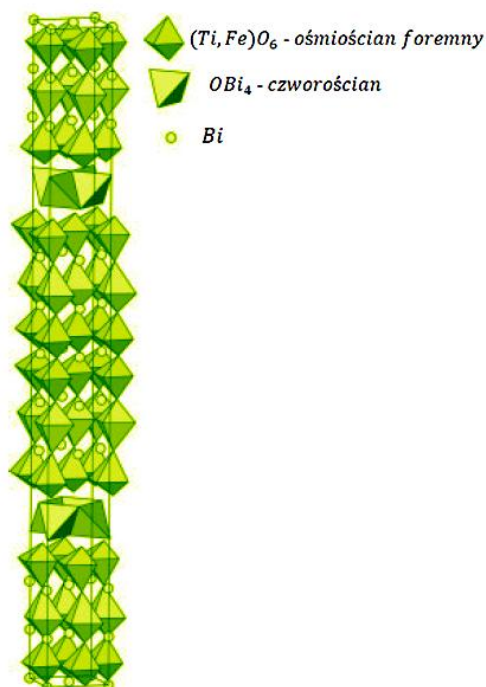
- 1) niskotemperaturowy obszar fazy rombowej charakteryzujący się niewielką rozszerzalnością cieplną,
- 2) obszar przejściowy pomiędzy fazą rombową a tetragonalną, w którym parametr c zmienia się gwałtownie na skutek rozszerzalności cieplnej. Współczynnik rozszerzalności cieplnej w tym obszarze wzrasta prawie czterokrotnie w porównaniu z jego wartością określoną dla obszaru niskotemperaturowego,
- 3) ostatni, trzeci obszar rozpoczynający się od temperatury około $T = 700^\circ\text{C}$ to wysokotemperaturowy zakres fazy tetragonalnej z niską wartością współczynnika rozszerzalności cieplnej.

Kończąc omawianie wniosków płynących z pomiarów rentgenowskich przeprowadzonych w szerokim zakresie temperatur nie sposób nie wspomnieć, że temperatura w której parametr a zrównuje się z parametrem b komórki elementarnej wynosiła $T = 650^\circ\text{C}$. Wartość ta pozostaje w dobrej korelacji z wynikami analizy termicznej (rysunek 17).



Rys.17. Krzywe termiczne analizy różnicowej (DTA) ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ (ΔT – różnica pomiędzy temperaturą próbki a temperaturą referencyjną) [79]

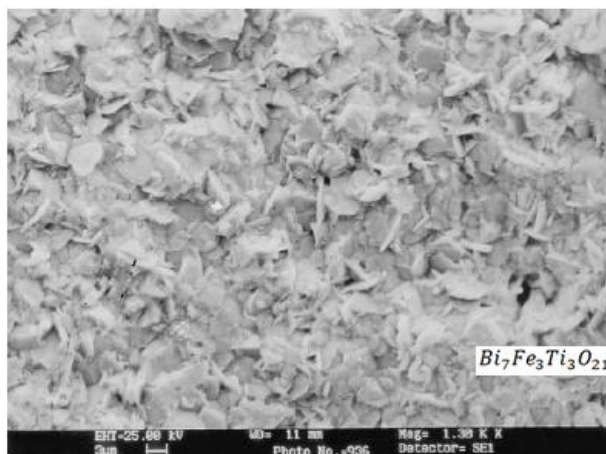
Na prezentowanej krzywej DTA w temperaturze $T = 650^{\circ}\text{C}$ zaobserwowano słaby efekt endotermiczny związany według autorów publikacji z przemianą rombowo-tetragonalną. Bazując na opisanych powyżej wynikach, w szczególności na analizie widm rentgenowskich, M. Krzhizhanovskaya i współautorzy [79] zaproponowali model przestrzenny sieci krystalicznej dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ oparty na 6 warstwowych blokach perowskitowych (rysunek 18).



Rys.18. Model struktury krystalicznej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [79]

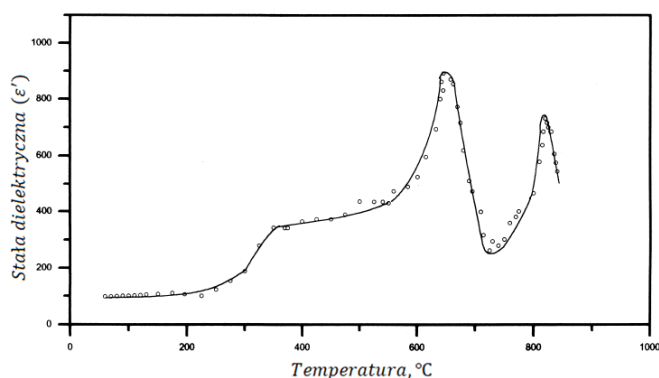
Został on skonstruowany przy użyciu współrzędnych początkowych pochodzących ze współrzędnych 4-warstwowej struktury $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}F2mm$ (nr 42) [79] poprzez włączenie dwóch dodatkowych oktaedrycznych warstw żelazianu (III) bizmutu (III) ($2x\text{BiFeO}_3$) do 4-warstwowego bloku.

Omawiając właściwości jakiegokolwiek materiału ceramicznego nie sposób nie opisać jego mikrostruktury. Mikrostruktura omawianej ceramiki została szczegółowo omówiona w pracy [75]. Jej badania przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (rysunek 19). Uzyskane mikrografy wskazują, że wzrost ziaren jest jednorodny, a same ziarna o płytko-podobnym kształcie są małe i losowo zorientowane. Autorzy ocenili, że średni rozmiar ziaren jest równy około $4\mu\text{m}$.



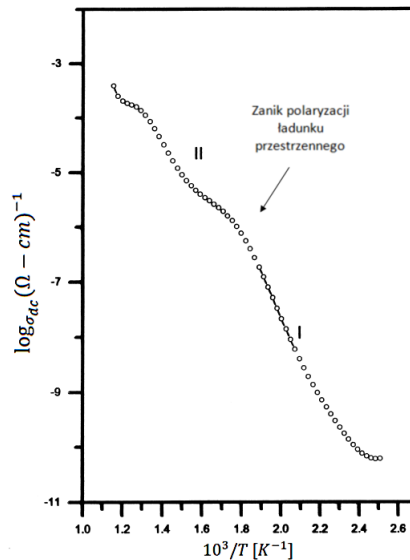
Rys.19. Zdjęcie SEM ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [75]

W omawianej powyżej pracy znalazły się również informacje na temat właściwości dielektrycznych ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$. Na temperaturowej charakterystyce przenikalności dielektrycznej, zmierzonej w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 1\text{kHz}$, widoczne są dwie anomalie w temperaturach $T = 645^\circ\text{C}$ i $T = 820^\circ\text{C}$ (rysunek 20). Odpowiadające im wartości przenikalności dielektrycznej wynoszą odpowiednio $\epsilon' = 893$ oraz $\epsilon' = 736$. Dodatkowa anomalia występująca w okolicach temperatury $T = 300^\circ\text{C}$ jest przypisywana polaryzacji ładunku przestrzennego. Polaryzacja ta zanika stopniowo wraz ze wzrostem temperatury.



Rys.20. Zależność temperaturowa przenikalności elektrycznej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [75]

Zmiana polaryzacji ładunku przestrzennego uwidacznia się również na wykresie przewodnictwa w postaci zmiany nachylenia prostej $\log_{\sigma} \left(\frac{1000}{T} \left(\frac{1}{K} \right) \right)$, w okolicach temperatury $T = 300^\circ\text{C}$ (rysunek 21).

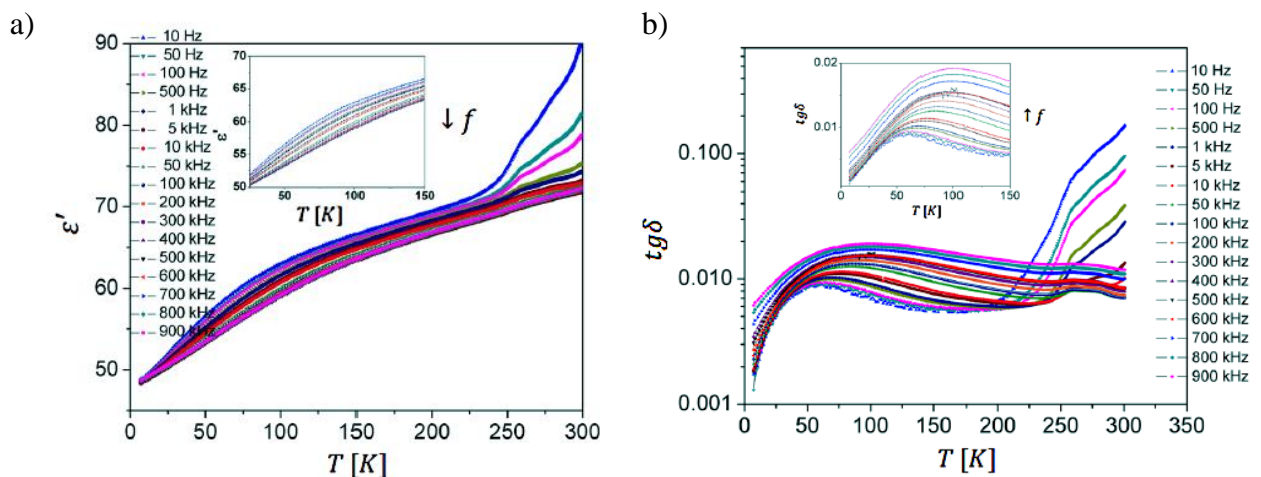


Rys.21. Zależność przewodnictwa stałoprądowego od temperatury dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [75]

Zanik dyskutowanej polaryzacji i związane z nim efekty powodują podział rozpatrywanego zakresu temperatur na dwa obszary: wysoko i niskotemperaturowy. Energie aktywacji związane z tymi obszarami wynoszą odpowiednio $E_a = 0,94\text{eV}$ i $E_a = 1,42\text{eV}$ [75]. Wartość energii aktywacji dla zakresu wysokotemperaturowego jest zbliżona do energii aktywacji związanej z ruchem wakansji tlenowych w sieci krystalicznej perowskitu [85].

W temperaturze pokojowej, oporność omawianej ceramiki wynosi $\rho = 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ i stopniowo maleje wraz ze wzrostem temperatury, aby w temperaturze $T = 450^\circ\text{C}$ osiągnąć wartość $\rho = 20 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ [75].

Badania temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej wykonali również autorzy pracy [86], przy czym pomiary były przeprowadzone w zakresie niskich temperatur (od $T = 4\text{K}$ do $T = 300\text{K}$) w polu pomiarowym o różnych częstotliwościach (rysunek 22).



Rys.22. Zależność temperaturowa (a) przenikalności elektrycznej, (b) tangensa kąta strat zmierzona dla kilkunastu częstotliwości pola pomiarowego [86]

Na temperaturowych charakterystykach części rzeczywistej przenikalności elektrycznej odnotowano dwa obszary nieznacznego wzrostu przenikalności elektrycznej. Pierwszy z nich zawiera się pomiędzy temperaturą $T = 50\text{K}$ a $T = 100\text{K}$, a drugi nieco znaczniejszy powyżej $T = 250\text{K}$. Należy również nadmienić, że przedstawione na rysunku zależności wykazują dyspersję częstotliwościową. Dyspersja ta silniej ujawnia się w przypadku temperaturowych charakterystyk tangensa kąta strat ($\text{tg}\delta$), szczególnie w pobliżu temperatury $T = 50\text{K}$, gdzie na omawianych krzywych pojawiają się znaczne maksima, których wartość i temperatura występowania (T_t) wykazują silną dyspersję częstotliwościową. Temperatura T_t systematycznie wzrasta wraz ze wzrostem częstotliwości, przypominając swoim zachowaniem temperaturę maksimum przenikalności materiałów wykazujących cechy typowe dla ferroelektrycznych relaksorów. Dlatego też autorzy postanowili funkcję $T_t(f)$ opisać zależnością Vogela-Fulchera (19):

$$f = f_0 e^{\frac{-E_a}{(T_t - T_f)k_B}} \quad (19)$$

gdzie:

E_a - energia aktywacji,

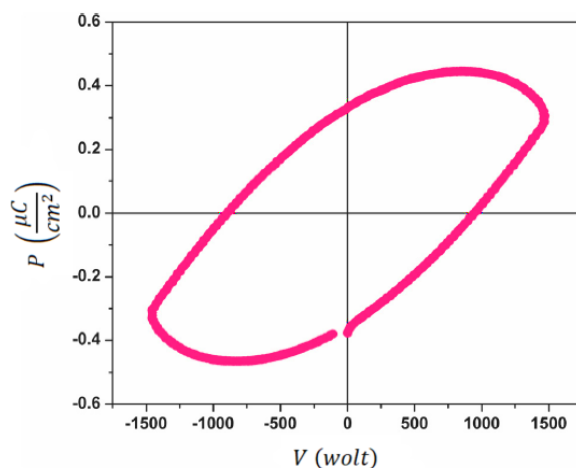
T_f - temperatura zamrażania fluktuacji polaryzacji,

f_0 - współczynnik przedeksponencjalny,

k_B - stała Boltzmana,

co umożliwiło wyznaczenie energii aktywacji oraz temperatury zamrażania fluktuacji polaryzacji, które wynosiły odpowiednio $E_a = 0,04\text{eV}$ i $T_f = 33,6\text{K}$. Wartość energii aktywacji jest porównywalna z energią otrzymywaną dla ferroelektrycznych relaksorów o strukturze perowskitu, jak na przykład $0,65[\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - 0,35[\text{PbTiO}_3]$ [87] czy $0,92[\text{Pb}(\text{Bi}_{1/3}\text{Bi}_{2/3})\text{O}_3] - 0,08[\text{PbTiO}_3]$ [88]. Źródła takiej kriogenicznej relaksacji w przypadku ferroelektrycznych relaksorów wielu autorów upatruje w lokalnych fluktuacjach polaryzacji spowodowanych chemiczną niejednorodnością i formowaniem się stanu szkła polarnego (z ang. polar glass state) poniżej temperatury T_f [89,90]. W przypadku ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ autorzy przypuszczają, że obserwowane anomalie w zachowaniu temperaturowej zależności tangensa kąta strat są związane z pojawieniem się i wzrostem domen magnetycznych w objętości próbki, ponieważ nie można zapomnieć, że omawiany materiał wykazuje, obok właściwości ferroelektrycznych, również cechy typowe dla ferromagnetyków.

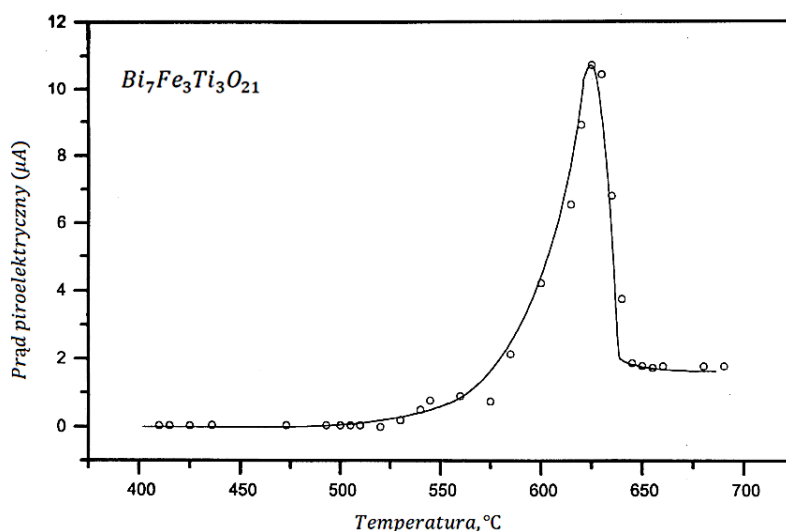
Potwierdzeniem ferroelektryczności związku jest pomiar histerezy elektrycznej. W przypadku ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ pomiary zostały wykonane przez autorów pracy [86]. Otrzymałą pętlę zamieszczono na rysunku 23.



Rys.23. Pętla histerezy dielektrycznej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ zmierzona w temperaturze pokojowej [86]

Cytowane pomiary pozwoliły wyznaczyć podstawowe parametry krzywej, a więc nasycenie polaryzacji (P_s), polaryzację resztkową (P_r) i pole koercji (E_c), które wynoszą odpowiednio $P_s = 0,45$, $P_r = 0,3 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ oraz $E_c = 0,7\text{kV}$. Podczas nieco dokładniejszej analizy rysunku daje się zauważyć niedomknięcie pętli. Autorzy pracy [91] uważają, że przerwa ta jest związana ze stratą polaryzacji wynikającą z takich zachowań, jak relaksacja dielektryczna, początkowa utrata polaryzacji i szybka depolaryzacja [92].

Omawiana ceramika, jak każdy materiał ferroelektryczny wykazuje również właściwości piroelektryczne (rysunek 24) [75].

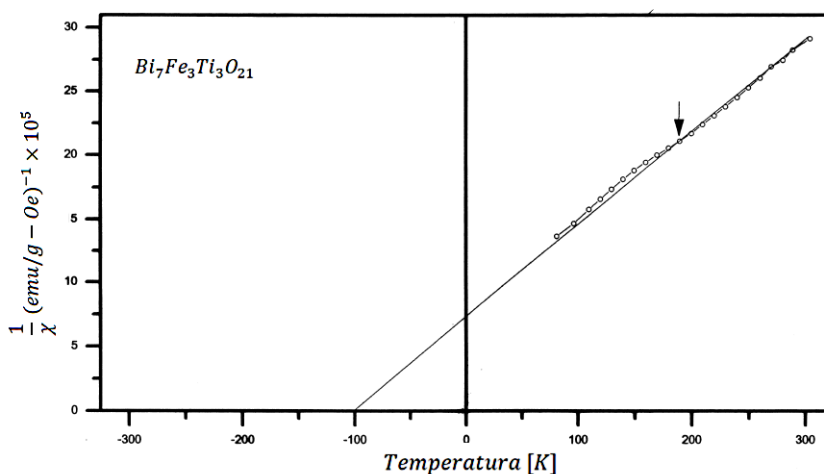


Rys.24. Temperaturowe zmiany prądu piroelektrycznego zarejestrowane dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [75]

Natężenie prądu piroelektrycznego osiąga wartość maksymalną w temperaturze $T = 630^\circ\text{C}$, która jest zbliżona do przejścia obserwowanego w pomiarach dielektrycznych i rentgenowskich,

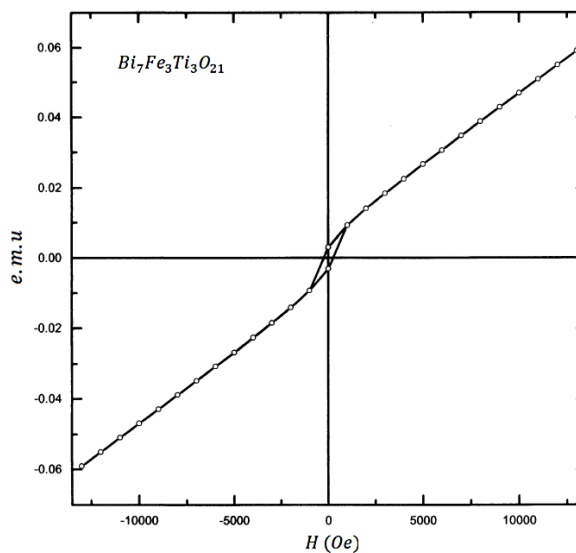
a także w różnicowej analizie termicznej. Obliczony współczynnik piroelektryczny wynosi $p = 2,22 \times 10^{-4} \frac{\text{C}}{\text{mm}^2}$ [75].

Istniały uzasadnione podejrzenia, że ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, podobnie jak inne związki należące do systemu $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ wykazuje właściwości magnetyczne, które ilustruje wykres temperaturowej zależności odwrotności podatności magnetycznej (rysunek 25) zmierzonej w zakresie temperatur od $T = 77\text{K}$ do $T = 300\text{K}$. Ekstrapolacja punktów doświadczalnych przecina ujemną oś rzędnych, co wskazuje na antyferromagnetyczną naturę materiału.



Rys.25. Temperaturowa zależność odwrotności podatności magnetycznej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [75]

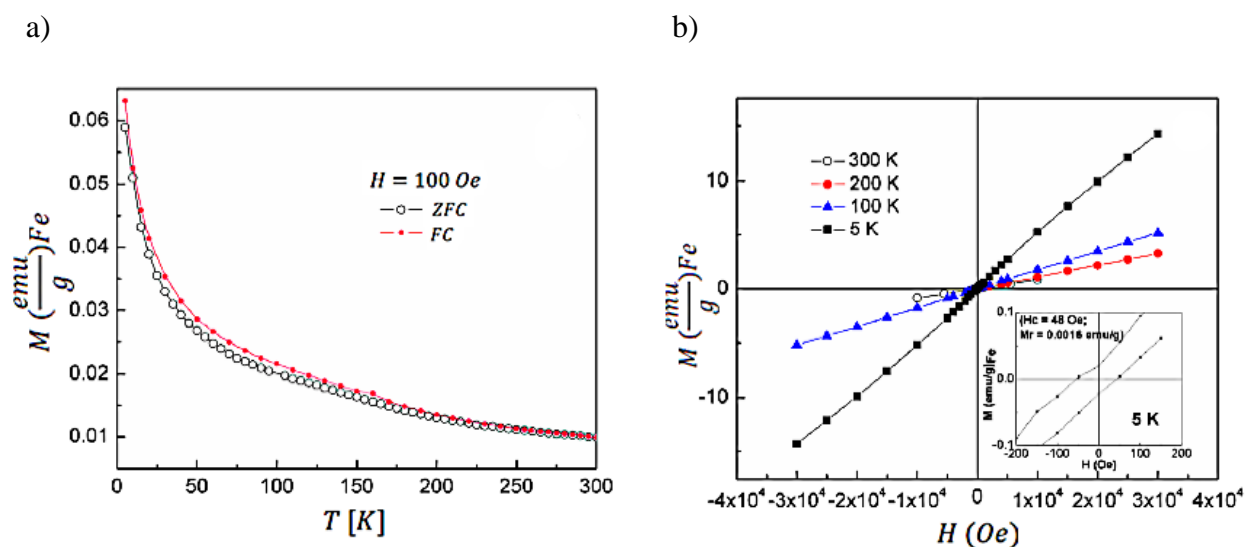
Dodatkowo należy zauważyć, że na omawianej charakterystyce w temperaturze około $T = 190\text{K}$ pojawia się punkt przegięcia.



Rys.26. Zależność momentu magnetycznego od natężenia pola magnetycznego dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [75]

Autorzy omawianej publikacji wykreślili również zależność momentu magnetycznego od natężenia pola magnetycznego zmierzoną w temperaturze pokojowej (rysunek 26) [75]. Ze wzrostem natężenia pola magnetycznego H , moment magnetyczny wzrasta do wartości $M = 0,06 \text{ emu}$ dla pola około $H = 13000 \text{ Oe}$. W przedziale natężenia pola od $H = -5,2 \times 10^2 \text{ Oe}$ do $H = +5,2 \times 10^2 \text{ Oe}$ obserwuje się słabą histerezę magnetyczną, której pole koercji wynosi $2,68 \times 10^2 \text{ Oe}$. Zgodnie z twierdzeniem autorów cytowanej publikacji omawiany materiał jest antyferromagnetykiem wykazującym słabe właściwości ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej.

Właściwościami magnetycznymi ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ zainteresowali się również autorzy pracy [86], którzy wykonali pomiary zależności namagnesowania od temperatury w zerowym polu magnetycznym (ZFC) oraz w trybie chłodzenia z przyłożonym do próbki polem magnetycznym (FC) co pokazane jest na rysunku 27.



Rys.27. Zależność namagnesowania od (a) temperatury oraz (b) natężenia przyłożonego pola magnetycznego zmierzona dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [86]

Zmiana namagnesowania M w zależności od temperatury nie wykazuje żadnych drastycznych anomalii, które sugerowałyby istnienie jakiegokolwiek uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu w badanej próbce. Pętle histerezy zarejestrowane w kilku wybranych temperaturach poniżej temperatury pokojowej, również nie wykazały cech ferromagnetycznych w próbkach (wstawka rysunku 27(b)). Jednak szczegółowa analiza temperaturowej zależności namagnesowania dla stanu FC pozwala zauważyć niewielką ale widoczną anomalię w okolicach temperatury $T = 150 \text{ K}$. Ponadto, poniżej tej temperatury ujawnia się nieznaczna rozbieżność w przebiegach krzywych ZFC i FC (rysunek 27(a)). Według autorów takie zachowanie

namagnesowania wskazuje, iż w próbce zachodzi początek pewnego uporządkowania magnetycznego lub orientacji domen magnetycznych. Jak stwierdzają, w rzeczywistości takie materiały nie wykazują antyferromagnetycznego uporządkowania jonów magnetycznych w sieci, zatem nie można wykluczyć istnienia lub początku uporządkowania magnetycznego poniżej $T = 150\text{K}$.

Opisane właściwości ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ można znacznie modyfikować stosując domieszki homo- i heterowalencyjne. Wpływ modyfikacji jonami domieszek na właściwości materiałów ceramicznych nie tylko o strukturze Aurivilliusa, ale również perowskitu czy brązu wolframowego jest powszechnie znany i szeroko dyskutowany w literaturze światowej.

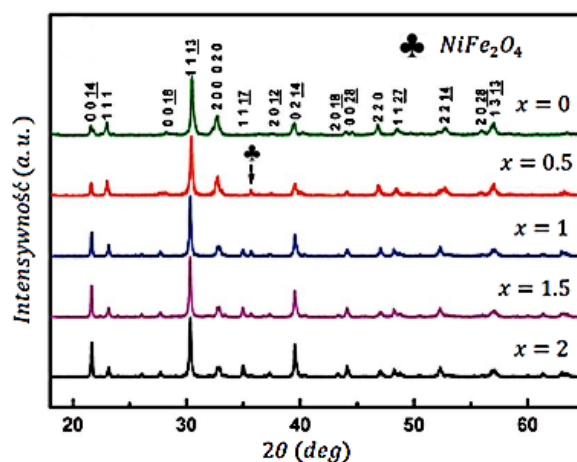
3.1.3 Wpływ domieszkowania ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ jonami homo- oraz heterowalencyjnymi

Jednym ze sposobów modyfikacji właściwości materiałów ceramicznych jest ich domieszkowanie jonami domieszek homo- i heterowalencyjnymi. Tak modyfikowane mogą być również materiały ceramiczne należące do układu $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$. W literaturze przedmiotu szczególnie szeroko opisano konsekwencje podstawienia metali ziem rzadkich w miejsce jonów Bi^{3+} w warstwach tlenowo bizmutowych [93,84,94,95,96,97]. To podstawienie jest niezwykle ciekawe głównie ze względu na specyficzne zmiany w strukturach elektronowych kationów. Jon bizmutu ma sterycznie aktywną, samotną parę elektronów, podczas gdy jony metali ziem rzadkich nie mają [62,94].

Pomiary magnetoelektryczne (ME) domieszkowanego jonami ziem rzadkich związku $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ wykazały, że takie podstawienie zwiększa uporządkowanie antyferromagnetyczne. Związane jest to z mniejszym rozmiarem jonu pierwiastka ziem rzadkich podstawionego w miejsce bizmutu. Prowadzi to z kolei do wyższej efektywności magnetoelektrycznej [94]. Należy w tym miejscu podkreślić, że mimo iż w wielu publikacjach omawiano skutki modyfikacji materiałów przynależnych do dyskutowanego układu jonami różnego rodzaju domieszek, to jest stosunkowo mało informacji na temat ich wpływu na właściwości ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$.

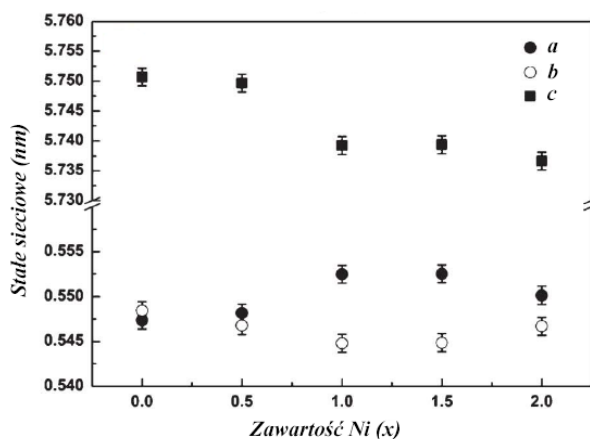
Jedną z nielicznych prac, przedstawiającą konsekwencje podstawienia jonów niklu w miejsce jonów żelaza, jest artykuł autorstwa Shujie Sun i współpracowników [95]. We wspomnianej publikacji przeanalizowano związek $\text{Bi}_7\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla wartości $0 \leq x \leq 2$, jego strukturę krystaliczną oraz właściwości multiferroiczne. Proszki ceramiczne zostały wytworzone metodą niskotemperaturowej syntezy spalania (metoda Pechiniego), a następnie uformowane w dyski (prasowanie na zimno) i poddane gorącemu prasowaniu w temperaturze odpowiednio $T = 950^\circ\text{C}$ dla $x = 0$, $T = 930^\circ\text{C}$ dla $x = 0,5$ i $x = 1$ oraz $T = 900^\circ\text{C}$ dla $x = 1,5$ oraz $x = 2$. Czas trwania procesu gorącego prasowania wynosił $t = 3\text{h}$, a sam proces przebiegał w atmosferze tlenu i argonu pod ciśnieniem $p = 12,56\text{MPa}$. Po jego zakończeniu wypraski były chłodzone powoli do temperatury pokojowej.

W celu określenia poprawności przeprowadzonego procesu technologicznego wykonano badania struktury krystalicznej otrzymanych związków przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich. Otrzymane dyfraktogramy zostały zaprezentowane na rysunku 28 [95].



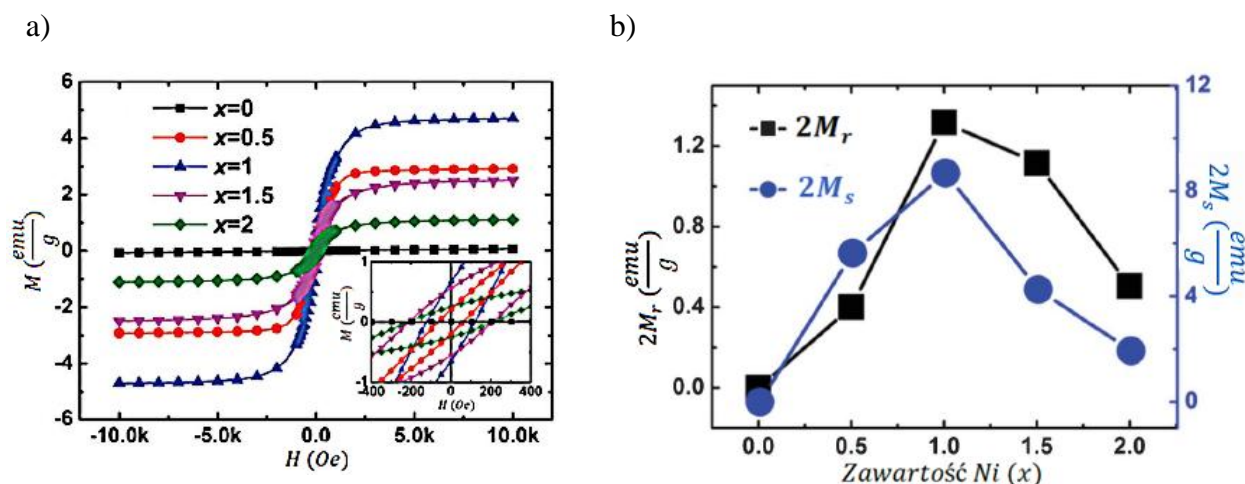
Rys.28. Dyfraktogramy rentgenowskie ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ domieszkowanej niklem ($x=(0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0)$) [95]

Identyfikacja fazowa, polegająca na porównaniu natężenia i położenia linii dyfrakcyjnych dyfraktogramu eksperymentalnego niedomieszkowanej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ z dyfraktogramami otrzymanymi przez innych autorów [96,75], pokazała, że uzyskane maksima dyfrakcyjne można dobrze zindeksować zgodnie z istniejącymi danymi. Warto w tym miejscu podkreślić, że piki (0, 0, 14), (0, 0, 18) i (0, 0, 28) wraz ze wzrostem stężenia jonów przesuwały się ku niższym wartościom kąta, a ich intensywność wzrasta. Takie zmiany w dyfraktogramie są konsekwencją różnic w promieniach jonowych jonów niklu i żelaza. Wyniki szczegółowej analizy widm XRD, przeprowadzone przez autorów cytowanej pracy, wskazują na to, że zakładane zastąpienie jonów Fe przez jony Ni w rzeczywistości przebiegło prawidłowo. Dodatkowo autorzy nadmieniają, że otrzymane materiały są prawie jednofazowe. W próbkach modyfikowanych jonami niklu pojawia się niewielkie zanieczyszczenie fazą NiFe_2O_4 . Na podstawie szczegółowej analizy omawianych dyfraktogramów rentgenowskich wyznaczono parametry sieci krystalicznej we wszystkich badanych materiałach (rysunek 29) [95].



Rys.29. Stałe sieci krystalicznej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ domieszkowanej jonami niklu ($x=(0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0)$) [95]

Domieszka jonów niklu powoduje wzrost różnic pomiędzy parametrami a i b , co jest szczególnie widoczne dla zawartości $x = 1,0$ i $x = 1,5$. Pomiary pętli histerezy magnetycznej przeprowadzone w temperaturze pokojowej potwierdziły obecność słabych właściwości ferromagnetycznych w niedomieszkowanej ceramice $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ (rysunek 30) [95].

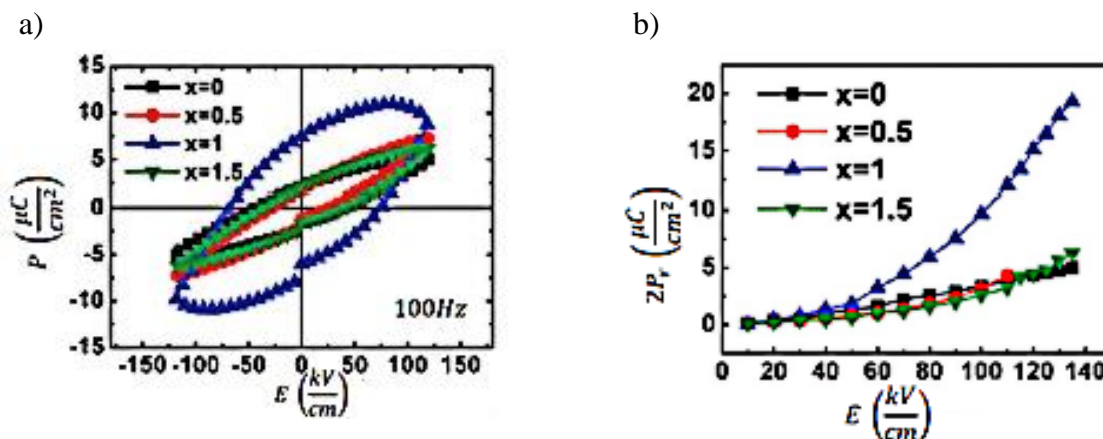


Rys.30. (a) Pętla histerezy magnetycznej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ domieszkowanej niklem ($x=(0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0)$) zmierzona w temperaturze pokojowej; (b) Namagnesowanie szczątkowe i maksymalne w funkcji stężenia domieszki [95]

Wyznaczone namagnesowanie szczątkowe kształtuje się w niej na poziomie $2M_r = 2,67 \frac{\text{memu}}{\text{g}}$. Wprowadzenie jonów niklu do sieci krystalicznej powoduje wzmocnienie właściwości ferromagnetycznych, o czym świadczy skok namagnesowania szczątkowego do poziomu $2M_r = 1,32 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$ dla $x = 1$. Jednak dalszy wzrost stężenia domieszki skutkuje obniżeniem wartości namagnesowania. Podobne efekty są obserwowane w innych związkach należących do układu $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$. Przykładem może być ceramika $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ domieszkowana jonami kobaltu. W tym przypadku własności magnetyczne ulegają znaczącej poprawie wraz ze wzrostem stężenia domieszki, jednak dzieje się tak dopóki stężenie nie osiągnie wartości granicznej. Po jej przekroczeniu dyskutowane własności drastycznie pogarszają się [97].

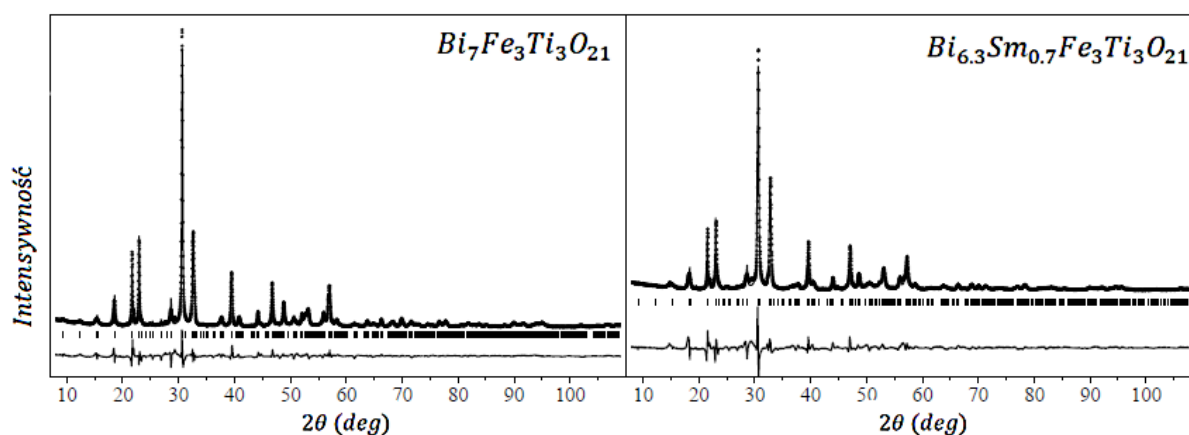
W celu potwierdzenia istnienia w temperaturze pokojowej właściwości ferroelektrycznych autorzy omawianej pracy [95] wyznaczyli również pętle histerezy elektrycznej zarówno dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ niemodyfikowanej, jak i zawierającej jony niklu. Pomiary zostały przeprowadzone w polu o natężeniu $E = 120 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ i częstotliwości $f = 100 \text{ Hz}$. Wyznaczona w pomiarach wartość polaryzacji resztkowej dla ceramiki nie poddanej modyfikacji jest znacznie mniejsza niż podana przez autorów pracy [75]. Przyczynę tej nieporównywalności autorzy upatrują w różnych warunkach technologicznych. Ponadto otrzymane wyniki sugerują, że wzrost

stężenia jonów niklu powoduje wzrost wartości polaryzacji resztkowej, w szczególności jest to widoczne dla ceramiki z $x = 1$ (rysunek 31) [95].



Rys.31. (a) Pętla histerezy elektrycznej dla ceramiki BFNT ($x=(0, 0,5, 1,0, 1,5)$) zmierzona w polu elektrycznym $E=120\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ w temperaturze pokojowej; (b) Krzywe zależności polaryzacji resztkowej P_r od pola elektrycznego E [95]

Kolejną, opisaną w literaturze, próbą polepszenia właściwości ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ jest jej domieszkowanie jonami samaru ($\text{Bi}_{6,3}\text{Sm}_{0,7}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$) [84]. Ceramikę do badań wytworzono metodą współstrącania–kalcynacji, a następnie spiekano do gęstych materiałów polikrystalicznych w temperaturze $T = 1000^\circ\text{C}$ przez czas $t = 2$ godzin. Również w tym przypadku pomiary XRD ujawniły niejednorodność fazową badanego materiału (rysunek 32). Poza oczekiwaną fazą $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, wykryto w nim niewielkie piki pochodzące od niestechiometrycznej fazy $\text{Bi}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ i prawdopodobnie innych faz Aurivilliusa. Dodanie domieszki wpłynęło na proces krystalizacji pożądanej fazy Aurivilliusa – materiały zmodyfikowane jonami samaru były jednofazowe.



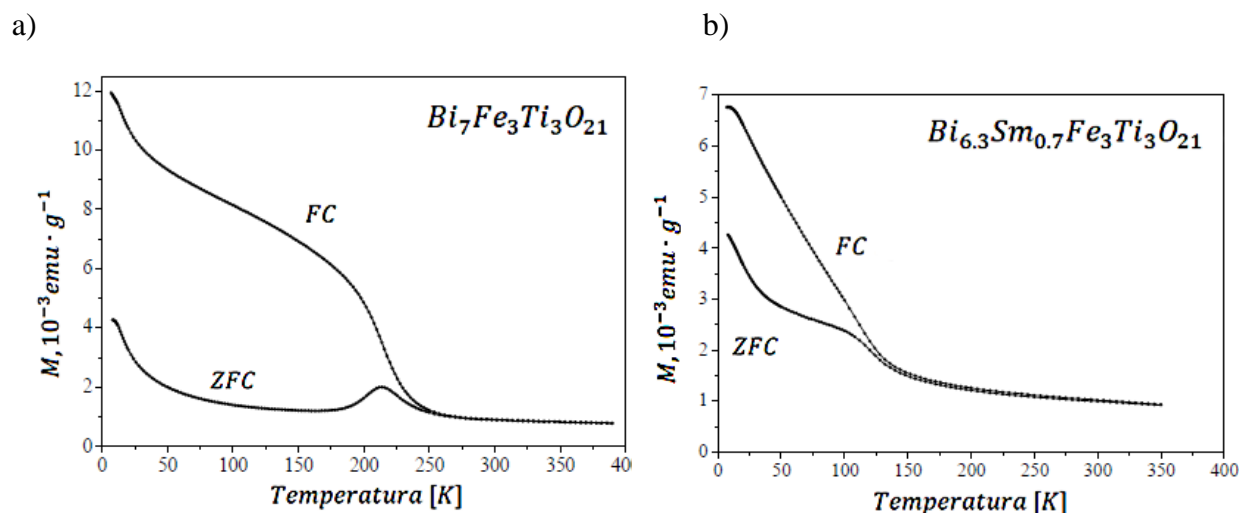
Rys.32. Dyfraktogramy rentgenowskie dla ceramik $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ oraz $\text{Bi}_{6,3}\text{Sm}_{0,7}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [84]

Na podstawie uzyskanych danych, w oparciu o metodę Rietvelda, wyznaczono parametry komórki elementarnej (tabela 2).

Tabela 2. Stałe sieciowe faz Aurivilliusa dla $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ oraz $\text{Bi}_{6,3}\text{Sm}_{0,7}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [84]

Próbka	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	5.4833 ± 0.0015	5.5059 ± 0.0016	57.381 ± 0.012
$\text{Bi}_{6,3}\text{Sm}_{0,7}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	5.4622 ± 0.0036	5.4719 ± 0.0046	57.797 ± 0.031

Autorzy zauważyli, że podstawienie jonów samaru w miejsce jonów bizmutu, skutkuje znacznym zmniejszeniem parametru a i b oraz powoduje wzrost parametru c . Według nich zmiana parametrów a i b spowodowana jest różnicami pomiędzy promieniami jonowymi jonów samaru i bizmutu. Promień Sm^{3+} wynosi 110pm (w komórce rombowej), podczas gdy promień Bi^{3+} jest równy 117pm. Natomiast wzrost parametru c jest prawdopodobnie związany z deformacją wielościanów tlenowych otaczających jony bizmutu. Jon Sm^{3+} , w przeciwieństwie do Bi^{3+} , nie ma struktury elektronowej gazu szlachetnego i wielościany tlenowe mogą ulegać deformacji podobnej do efektu Jahna-Tellera obserwowanego w perowskitach. Autorzy pracy skupili się na pomiarze właściwości magnetycznych w obecności zewnętrznego pola magnetycznego (FC) i przy jego braku (ZFC) w funkcji malejącej temperatury (rysunek 33) [84].

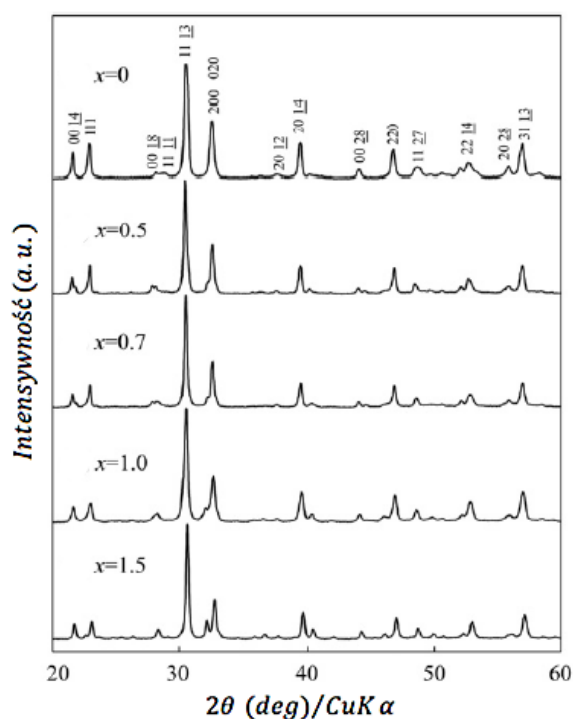


Rys.33. Temperaturowa zależność namagnesowania ceramiki (a) $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ oraz (b) $\text{Bi}_{6,3}\text{Sm}_{0,7}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ w trybie FC i ZFC [84]

W przypadku ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ niedomieszkowanej, temperaturowe przebiegi namagnesowania w stanach FC i ZFC różnią się w przedziale temperatur $T = (0-250)\text{K}$. Takie

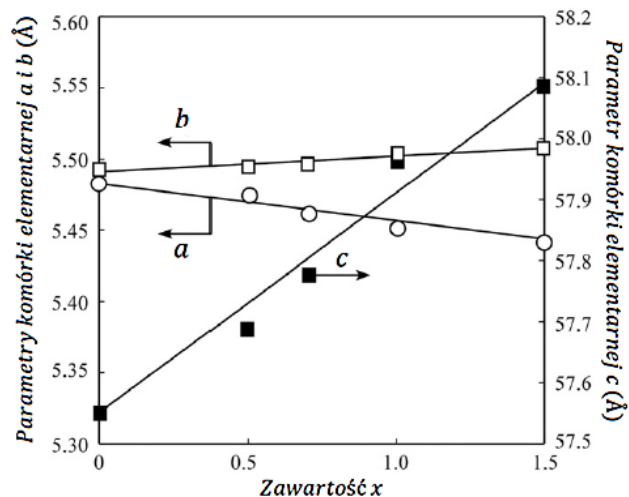
zachowanie wskazuje na „szklisty” stan magnetyczny materiału a rozgałęzienie temperatury zazwyczaj odpowiada zamarzaniu szkła spinowego. Krzywa FC, poniżej temperatury rozgałęzienia, pokazuje wzrost podobny do wzrostu w ferro- lub ferrimagnetykach. Domieszka jonów samaru wpływa na obniżenie wartości namagnesowania. Ponadto pod jej wpływem zawęża się zakres temperatur, w którym uwidaczniają się różnice w przebiegu namagnesowania w stanie FC i ZFC, co wskazuje, że faza szkła spinowego pojawia się w temperaturze niższej niż w przypadku związku bazowego.

Interesujące jest również równoległe domieszkowanie warstw bizmutowo – tlenowych oraz podsieci A związku. Taki sposób modyfikacji wybrali autorzy pracy [96]. Jednocześnie podstawili oni jony tytanu w miejsce jonów żelaza i jony strontu w miejsce jonów bizmutu – otrzymując w ten sposób związek o następującym wzorze stechiometrycznym: $(\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_{3+x})\text{O}_{21}$ ($0 \leq x \leq 1,5$). Dyskutowana ceramika została otrzymana metodą reakcji w fazie stałej ze stechiometrycznych ilości Bi_2O_3 , SrCO_3 , Fe_2O_3 oraz TiO_2 . Mieszanina substratów została zsyntezowana przez $t = 5\text{h}$ w temperaturze $T = 700^\circ\text{C}$. Spiekanie odbywało się w wybranych dla każdego składu temperaturach z zakresu $T = (1000-1150)^\circ\text{C}$ aż do uzyskania ceramiki o największej gęstości. Pomiar dyfrakcji promieni rentgenowskich wykazały jednofazowość otrzymanych materiałów (rysunek 34), co autorzy pracy łączą z poprawnym podstawieniem jonów strontu Sr^{2+} i tytanu Ti^{4+} odpowiednio w miejsce jonów bizmutu Bi^{3+} oraz jonów żelaza Fe^{3+} .



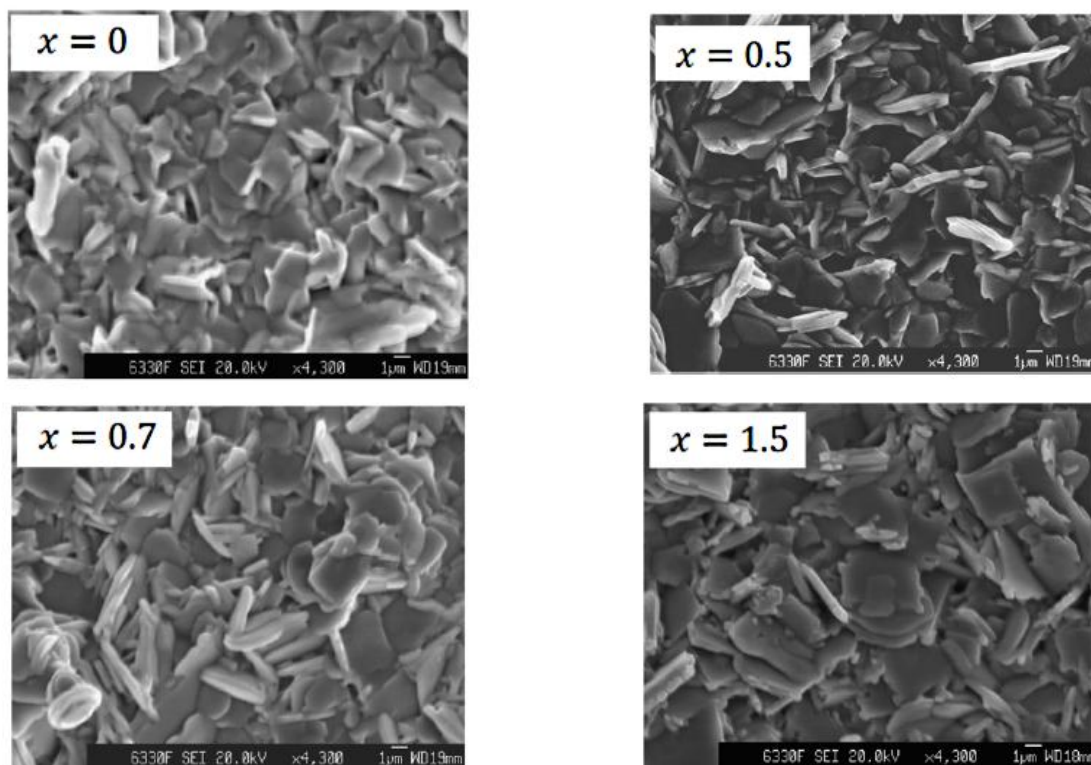
Rys.34. Dyfraktogramy rentgenowskie dla ceramiki $(\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_{3+x})\text{O}_{21}$ dla $x=(0, 0,5, 0,7, 1,5)$ spiekanej w temperaturze optymalnej przez $t = 2\text{h}$ [96]

Dokładna analiza otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich pozwoliła wyznaczyć parametry komórki elementarnej zsyntezowanych materiałów ceramicznych (rysunek 35) [96].



Rys.35. Parametry komórki elementarnej $(Bi_{7-x}Sr_x)(Fe_{3-x}Ti_{3+x})O_{21}$ ($0 \leq x \leq 1,5$) jako funkcja zmiennej x [96]

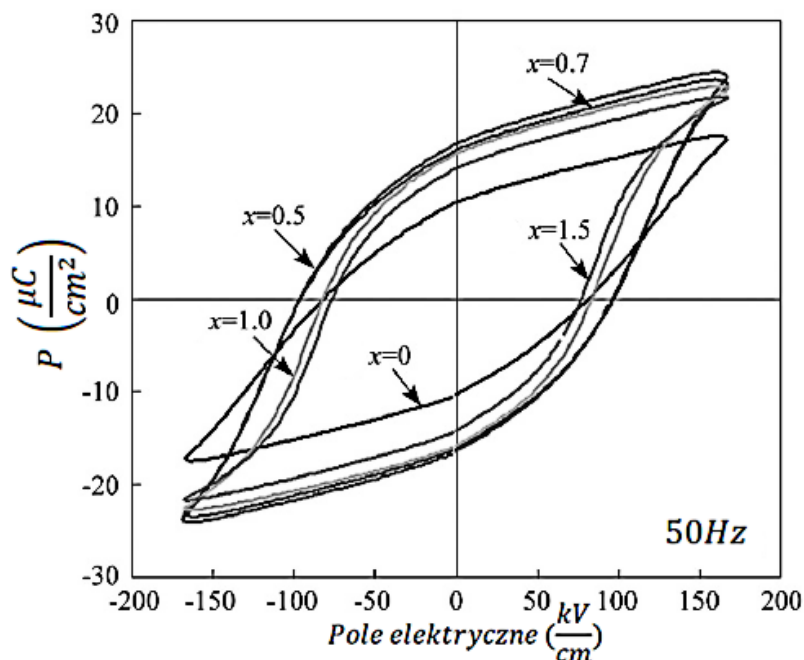
Wraz ze wzrostem koncentracji domieszek znacznemu zwiększeniu ulega parametr c komórki elementarnej, natomiast parametr a maleje, a parametr b ulega tylko nieznacznemu wzrostowi. Takie zmiany parametrów a i b wpływają na zwiększenie romboedryczności materiału, która to cecha jest ściśle związana z jego właściwościami ferroelektrycznymi.



Rys.36. Mikrostruktura powierzchni ceramiki $(Bi_{7-x}Sr_x)(Fe_{3-x}Ti_{3+x})O_{21}$ dla $x=(0, 0,5, 0,7, 1,5)$ spiekanej w optymalnej temperaturze przez 2h [96]

Mikrostrukturę badanych materiałów ceramicznych badano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (rysunek 36). Nie zaobserwowano istotnych zmian morfologicznych wywołanych wprowadzeniem domieszek. Jak zauważyli autorzy, ziarna ceramiki $(\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_{3+x})\text{O}_{21}$ dla $x=(0, 0,5, 0,7, 1,5)$ są losowo zorientowane, a ich płytkowy kształt jest typowy dla związków o strukturze typu Aurivilliusa.

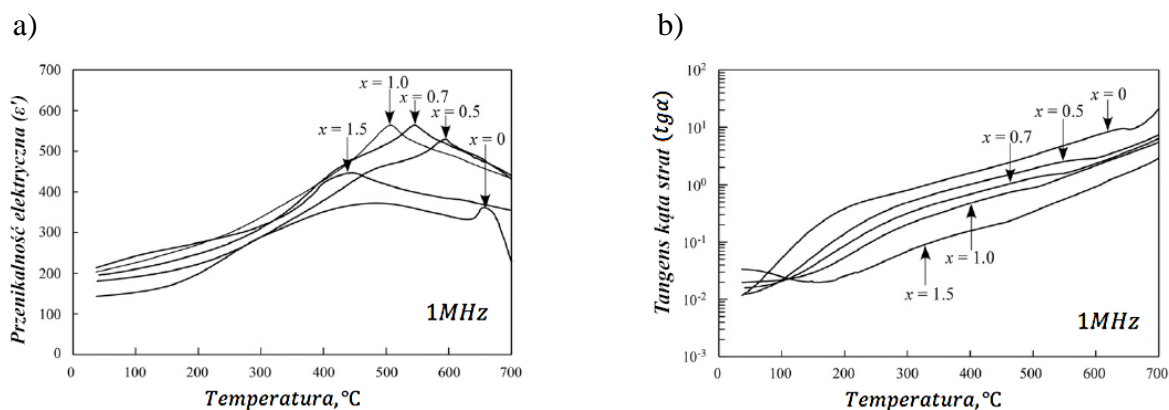
Efekt podstawienia Sr i Ti w miejsce bizmutu i żelaza w ceramice $(\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_{3+x})\text{O}_{21}$ zauważalny jest natomiast w parametrach pętli histerezy elektrycznej (rysunek 37) [96].



Rys.37. Pętla histerezy elektrycznej ceramiki $(\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_{3+x})$ dla $x=(0,0,5,0,7,1,5)$ zmierzona w polu 50Hz przy przyłożonym napięciu $180 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ [96]

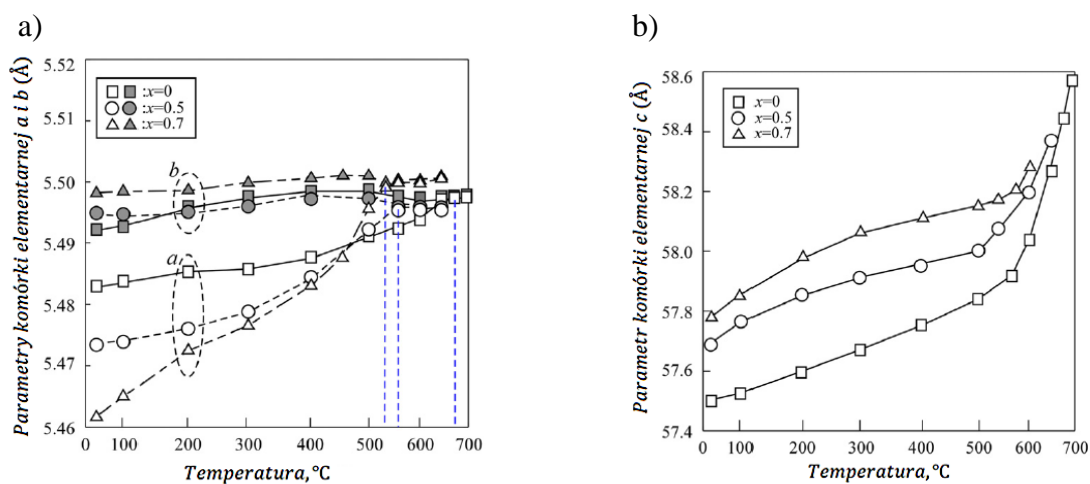
W porównaniu z materiałem bazowym wartość polaryzacji resztkowej znacznie zwiększa się dla ceramiki, w której zawartość domieszki jest na poziomie $x = 0,5$. Przy natężeniu pola elektrycznego równym $E = 180 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ jej wartość wynosi $P_r = 16 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$. Dobrze nasyconą krzywą histerezy otrzymano dopiero po przyłożeniu pola elektrycznego o natężeniu $E = 280 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$. Dla materiałów o zawartości modyfikatorów wyższych niż $x=0,5$ nie uzyskano dobrze nasyconych pętli histerezy nawet w polu o natężeniu $E = 280 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ - próbki ulegały przebiciu. Na podstawie prezentowanych badań autorzy cytowanej publikacji stwierdzili, że domieszkowanie związku $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ jonami strontu i tytanu poprawiło właściwości ferroelektryczne ceramiki dla $0 \leq x \leq 0,5$, a wzrost polaryzacji resztkowej, jak wnioskują autorzy, może być spowodowany zwiększoną romboedrycznością związków.

Omawiane domieszki wpłynęły również na właściwości dielektryczne omawianego materiału bazowego.



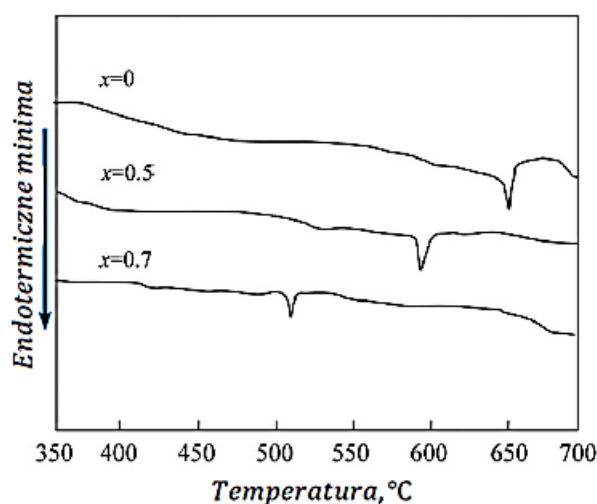
Rys.38. Zależność temperaturowa (a) przenikalności elektrycznej i (b) tangensa kąta strat dla ceramiki $(Bi_{7-x}Sr_x)(Fe_{3-x}Ti_{3+x})O_{21}$ ($x=(0, 0,5, 0,7, 1,5)$) zmierzona w polu pomiarowym o częstotliwości 1MHz [96]

Na rysunku 38 pokazane zostały zależności temperaturowe przenikalności elektrycznej (ϵ') oraz tangensa kąta strat ($\text{tg}\delta$) ceramiki $(Bi_{7-x}Sr_x)(Fe_{3-x}Ti_{3+x})O_{21}$ dla $x = (0, 0,5, 0,7, 1,5)$ [96]. W przypadku niedomieszkowanej ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ temperatura maksimum przenikalności elektrycznej pokrywa się z danymi uzyskanymi przez innych autorów [75]. Zwiększanie domieszki powoduje przesuwanie się maksimum przenikalności elektrycznej w stronę niższych temperatur w zakresie od $T = 500^\circ\text{C}$ do $T = 680^\circ\text{C}$. Autorzy podejrzewali, że odnotowane maksima są związane z przejściem fazowym pomiędzy fazami rombowa, a tetragonalną. W celu potwierdzenia tych przypuszczeń wykonane zostały szczegółowe badania rentgenowskie w kilkunastu temperaturach z zakresu $T = (0 - 700)^\circ\text{C}$. Wyniki tych badań pozwoliły wyznaczyć temperaturowe zależności parametrów komórki elementarnej (rysunek 39) [96].



Rys.39. Temperaturowe zależności parametrów komórki elementarnej ceramiki BSFT [96]

Prezentowane charakterystyki jasno wskazują, że różnice w parametrach a i b dla poszczególnych materiałów z badanej grupy zmniejszają się wraz ze wzrostem temperatury. Dodatkowo parametr c dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ zaczyna gwałtownie wzrastać po przekroczeniu temperatury $T = 600^\circ\text{C}$, a sam wzrost ma liniowy charakter. Podobne zależności są obserwowane dla pozostałych omawianych materiałów, jednak temperatura, w której szybki wzrost ma swój początek, obniża się wraz ze wzrostem zawartości domieszek. O przejściu fazowym zachodzącym w temperaturze z obszaru występowania maksimum przenikalności elektrycznej świadczą również wyniki pomiarów DTA wykonane w przedziale temperatur $T = (350-700)^\circ\text{C}$ (rysunek 40) [96].



Rys.40. Krzywe DTA ceramiki BSFT dla $x=(0, 0,5, 0,7)$ [96]

Na otrzymanych charakterystykach zarysowują się endotermiczne minima, których położenie zależy od zawartości domieszek. Minima te mieszczą się w zakresie temperatur $T = (520-680)^\circ\text{C}$. Zaprezentowane wyniki potwierdziły przypuszczenia autorów - wprowadzenie domieszki Sr i Ti do czystej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ powoduje przesunięcie przejścia fazowego z układu rombowego do tetragonalnego w kierunku niższych temperatur.

Podsumowując, multiferroiki należące do układu $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ stały się obiektem badań ze względu na ich potencjalne, szerokie możliwości aplikacyjne. Perowskitopodobne struktury warstwowe dają dużą możliwość „sterowania” właściwościami magnetoelektrycznymi poprzez domieszkowanie, a także optymalizację procesów technologicznych. Jednym z atutów tych materiałów jest istnienie właściwości magnetoelektrycznych w temperaturze pokojowej. Istnieje bowiem niewiele jednofazowych materiałów multiferroicznych o takiej właściwości.

4 TEZA I CEL PRACY

Autorka, na podstawie danych literaturowych oraz własnym doświadczeniu w zakresie technologii materiałów ceramicznych, postawiła następującą tezę:

Modyfikacja ceramiki bazowej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ homo- i heterowalencyjną domieszką gadolinu Gd^{3+} oraz strontu Sr^{2+} w podsięć A, w miejsce jonów bizmutu Bi^{3+} , prowadzi do uzyskania jednofazowego materiału multiferroicznego o strukturze typu Aurivilliusa, charakteryzującego się ulepszonymi właściwościami elektrycznymi oraz magnetycznymi.

Głównym celem pracy było zaprojektowanie warunków technologicznych umożliwiających otrzymanie jednofazowych, multiferroicznych materiałów ceramicznych na bazie ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ oraz odpowiedź na pytanie, w jakim stopniu wprowadzenie domieszek homo- i heterowalencyjnych zmodyfikuje właściwości strukturalne, elektryczne oraz magnetyczne ceramiki bazowej.

W celu potwierdzenia słuszności postawionej tezy, wdrożono następujący zakres prac:

1. Opracowanie technologii oraz wytworzenie bazowej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ i materiałów ceramicznych domieszkowanych jonami strontu (Sr^{2+}) $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ a także jonami gadolinu (Gd^{3+}) $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$.
2. Badanie właściwości fizykochemicznych wytworzonych materiałów multiferroicznych poprzez:
 - a) analizę wpływu temperatury na efekty zachodzące w materiale przed i po syntezie,
 - b) wykonanie rentgenowskiej analizy fazowej i strukturalnej,
 - c) analizę mikrostruktury przełamu próbek za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego,
 - d) analizę składu chemicznego w mikroobszarach metodą EDS.
3. Zbadanie wpływu wprowadzonych domieszek na właściwości dielektryczne ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$.
4. Przeprowadzenie badań zależności temperaturowych przewodnictwa stałego i zmiennoprądowego oraz ich analiza.
5. Przeprowadzenie badań impedancyjnych oraz ich analiza w oparciu o wybór odpowiedniego modelu zastępczego.
6. Wykonanie pomiarów właściwości magnetycznych oraz analiza ich wyników.

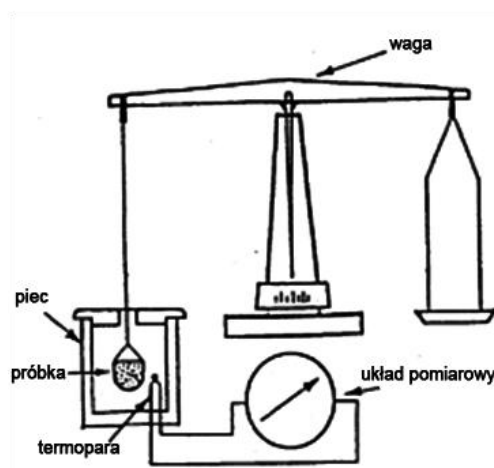
5 METODYKA BADAŃ

5.1 ANALIZA TERMICZNA PROSZKÓW

Analiza termiczna jest zespołem metod służących badaniu efektów termicznych zachodzących w materiale. Podczas ogrzewania zachodzą w nim reakcje chemiczne (takie jak reakcja rozkładu, redukcji, utleniania) czy też przemiany fazowe jak np. krystalizacja, topnienie czy parowanie, które można badać obserwując zmiany masy, temperatury czy entalpii rozpatrywanego układu. Metody te służą również do wyznaczenia parametrów kinetycznych (jak choćby energii aktywacji) i termodynamicznych reakcji, a także wyznaczenia trwałości termicznej czy też czystości surowców [98,99]. Metody badawcze prowadzone są przy użyciu różnorodnych urządzeń pomiarowych i dzielą się na metody statyczne i dynamiczne (w zależności od sposobu ogrzewania próbki podczas pomiaru) [100]. W metodzie statycznej próbka ogrzewana jest skokowo, tzn. że kolejne wartości temperatury utrzymywane są aż do momentu, gdy wszystkie składniki próbki osiągną stan równowagi termicznej. Metoda dynamiczna natomiast cechuje się stopniową, zazwyczaj liniową zmianą temperatury [101]. Biorąc pod uwagę mierzone parametry, rozróżnia się następujący podział metod termooanalitycznych [102]:

- TG – analiza termogravimetryczna – związana jest ze zmianą masy,
- DTG – różnicowa termogravimetria – również związana ze zmianą masy,
- EGA – analiza wydzielonego gazu – analizator objętości wydzielającego się składnika gazowego,
- DTA – różnicowa analiza termiczna (krzywe ogrzewania) – pomiar zmian różnicy temperatur (ciepło jest wydzielane lub pochłaniane),
- DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa – pomiar zmian entalpii (ciepło jest wydzielane lub pochłaniane),
- TT – miareczkowanie termometryczne – pomiar zmian temperatury.

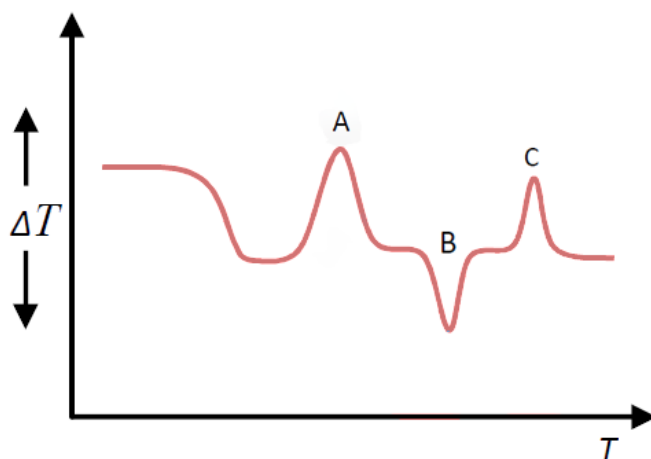
Najczęściej wykorzystywaną metodą analizy termicznej jest termogravimetria (TG) oraz różnicowa analiza termiczna (DTA), które polegają na pomiarze masy substancji w zależności od zmian temperatury lub czasu. Wyniki pomiarów przedstawiane są graficznie za pomocą termogramu natomiast urządzeniem wykorzystywanym w termogravimetrii jest termowaga, której schemat ideowy ilustruje rysunek 41 [103].



Rys.41. Schemat ideowy termowagi [103]

Charakterystyka TG przedstawia zależność zmian masy próbki (przyrost lub ubytek) od czasu (t) lub temperatury (T). Proces ogrzewania/studzenia najczęściej ma charakter liniowy. Podczas procesu ogrzewania, przy użyciu termowagi, następuje ciągły zapis zmian masy próbki. Na krzywych TG rozróżnia się dwa obszary: obszar plateau (płaski obszar przebiegu krzywej), w którym to nie zachodzi zmiana masy (nie ma ubytków ani przyrostów masy), oraz obszary, w których obserwuje się zmiany masy na skutek wydzielania lotnych składników badanej próbki. Bardzo często zdarza się, że otrzymane krzywe są rozmyte, dlatego też oprócz pomiarów TG rejestruje się także krzywe DTG (termograwimetrii różnicowej). Wynikiem pomiarów są krzywe termograwimetryczne, które są pierwszą pochodną krzywych TG [102]. Analiza przebiegu krzywych DTG pozwala wyznaczyć początek i koniec każdej przemiany związanej ze zmianą masy próbki [103]. Krzywe różniczkowe określają szybkość zmian mierzonego parametru, co wpływa na łatwość odróżnienia nakładających się na siebie efektów termicznych. Dzięki nim, można również dokładnie wyznaczyć punkty ekstremalne krzywych termicznych [104].

Różnicowa analiza termiczna (DTA) polega na rejestracji różnicy temperatur między próbką badaną i substancją odniesienia, względem czasu lub temperatury [102]. Substancja, która jest próbką referencyjną, nie doznaje żadnych przemian fizycznych i chemicznych, a jej pojemność cieplna jest zbliżona do pojemności cieplnej badanej próbki. Temperatura próbki i wzorca jest taka sama aż do momentu, w którym w badanym materiale zaczynają zachodzić przemiany związane z pobieraniem lub wydzielaniem ciepła. Gdy temperatura wzorca jest wyższa niż temperatura próbki zachodzi przemiana endotermiczna (energia jest pobierana z otoczenia do układu) [99,102]. Wówczas na krzywej DTA obserwuje się minimum w punkcie B (rysunek 42).



Rys.42. Przykładowa krzywa DTA. Maksimum w punktach A i C – proces egzotermiczny; Minimum w punkcie B – proces endotermiczny [102]

W przypadku, kiedy temperatura badanej próbki jest wyższa niż temperatura wzorca, mamy do czynienia z przemianą egzotermiczną. Podczas tej przemiany wydzielane jest ciepło i następuje gwałtowny wzrost temperatury badanego materiału co skutkuje pojawieniem się maksimum na krzywej DTA (na rysunku 42 są to punkty A i C) [99,102].

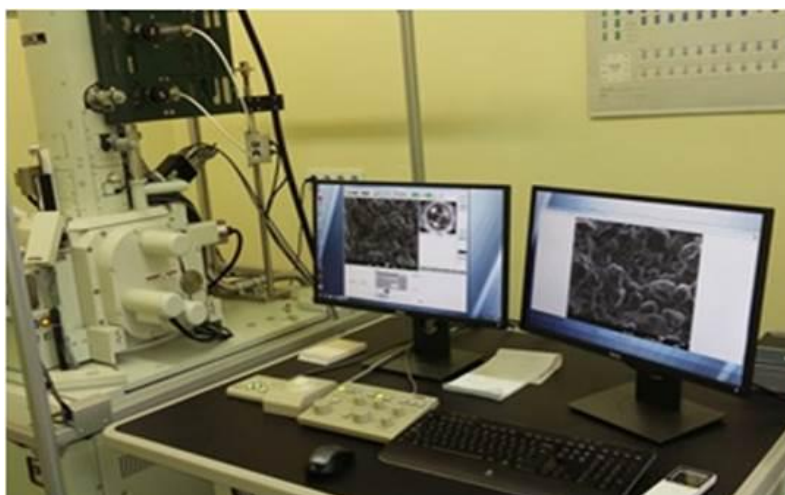
Dzięki metodzie DTA uzyskuje się jakościowe dane na temat przemian, które zachodzą w badanej próbce [102].

Badania termooanalityczne prowadzone w ramach niniejszej dysertacji wykonane zostały z wykorzystaniem derywatografu MOM Q-1500D (system Paulik-Paulik-Erdey) firmy MOM-Węgierskie Zakłady Optyczne w Budapeszcie, pozwalającego na jednoczesną rejestrację ubytków masy (TG, DTG) oraz efektów cieplnych (DTA) zachodzących podczas liniowego ogrzewania próbki. Wyniki przedstawiono w rozdziale 6.

5.2 MIKROSTRUKTURA ORAZ MIKROANALIZA RENTGENOWSKA

W materiałach jednofazowych opis mikrostruktury daje informacje nie tylko na temat kształtu ziaren czy ich orientacji, ale także o ich wielkości. W przypadku materiałów wielofazowych, uzyskuje się ponadto wiedzę na temat faz składowych (ich rodzaju, udziału i wzajemnego usytuowania). Obraz mikrostruktury pozwala zauważyć wady materiałowe takie jak np. pęknięcia, pory czy wtrącenia niemetaliczne (ich rozkład oraz kształt) [105]. Uzyskanie szczegółowego obrazu mikrostruktury umożliwia mikroskopia elektronowa – zarówno transmisyjna (ang. Transmission Electron Microscopy) jak i skaningowa (ang. Scanning Transmission Electron Microscopy).

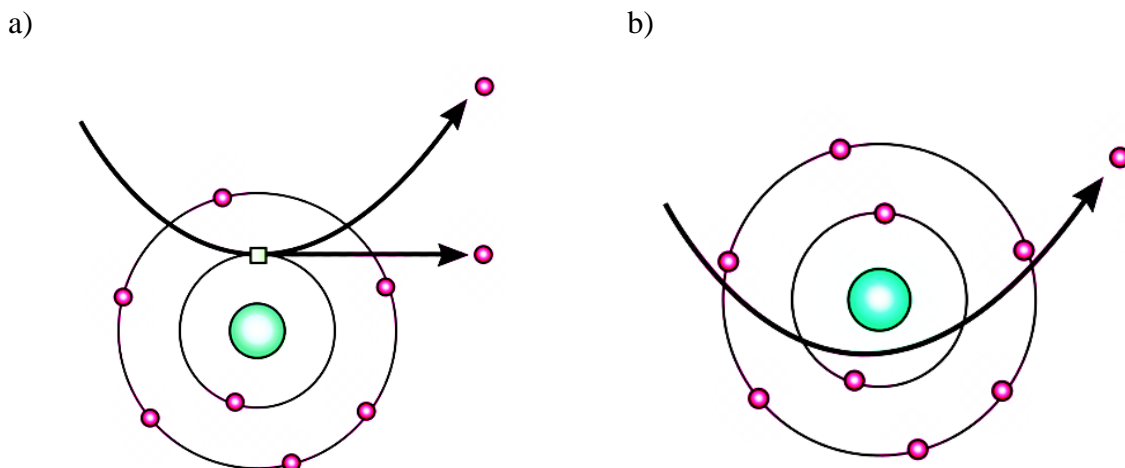
W niniejszej pracy doktorskiej do oceny jakości mikrostruktury badanych materiałów ceramicznych wykorzystano obrazowanie wysokorozdzielczym, skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) firmy JEOL JSM-7100F TTL LV, który został wyposażony w działo elektronowe z termiczną emisją polową (T-FE) (rysunek 43).



Rys.43. Skaningowy mikroskop elektronowy firmy JEOL JSM-7100F TTL LV

Nowoczesny system kolumny elektronooptycznej, bazującej na soczewce obiektywowej typu sem-in-lens, umożliwia uzyskanie wysokiej jakości oraz rozdzielczości obrazów dowolnego rodzaju badanego materiału [106]. Soczewka obiektywu JSM-7100F nie wytwarza pola magnetycznego wokół próbki, co umożliwia nieograniczoną analizę próbek wykazujących właściwości magnetyczne [107]. Zastosowanie w mikroskopie filtra energetycznego R-filter, umożliwia wewnątrz-soczewkową detekcję sygnałów zarówno dla elektronów wtórnych (z ang. secondary electron SE) jak i elektronów wstecznie rozproszonych (ang. back scatter electrons).

BSE) (rysunek 44). Możliwym jest również uzyskanie obrazowania wykorzystujące nałożenie obu sygnałów.



Rys.44. Emisja (a) elektronów wtórnych SE oraz (b)elektronów wstecznie rozproszonych BSE [108]

W przypadku trybu SE, poprzez filtrowanie elektronów wstecznie rozproszonych o wysokiej energii, następuje detekcja elektronów wtórnych o niskiej energii. Dzięki temu obserwuje się topografię próbki uwidocznionej przez efekt krawędziowy. Natomiast w trybie BSE, wykrywane są przede wszystkim elektrony wstecznie rozproszone, poprzez odfiltrowanie niskoenergetycznych elektronów wtórnych. Pozwala to na wizualizowanie różnic w składzie próbki poprzez różny poziomy kontrastu [106]. Zdolność rozdzielcza omawianego mikroskopu jest na poziomie 1.5 nm. Do pomiarów zastosowano napięcie przyspieszające rzędu 15kV. Obrazy powierzchni niepoddanych żadnym obróbkom mechanicznym (przełamów próbek), prezentowane w niniejszej pracy, są efektem pracy obu omawianych detektorów.

Przed dokonaniem obserwacji mikroskopowej, próbki były oczyszczone w płuczce ultradźwiękowej poprzez płukanie w acetonie (cz.d.a.). Następnie naniesiono na nie ciekłą warstwę złota celem ułatwienia odprowadzania elektronów z badanej powierzchni.

Skaningowy mikroskop elektronowy firmy JEOL JSM-7100F TTL LV jest wyposażony w spektrometr dyspersji energii promieni RTG JEOL-EDXS, o energetycznej zdolności rozdzielczej 138eV, co umożliwia ilościową i jakościową analizę składu chemicznego badanych materiałów. W metodzie tej, analizie poddawany jest niewielki obszar (najczęściej o średnicy około 1 μm). Na skutek oddziaływania elektronów wiązki pierwotnej z atomami badanego materiału wytwarzane są dwa typy promieniowania rentgenowskiego – charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie oraz promieniowanie hamowania, zwane inaczej ciągłym widmem promieni X. Oba rodzaje promieniowania X wysyłane przez próbkę są zbierane

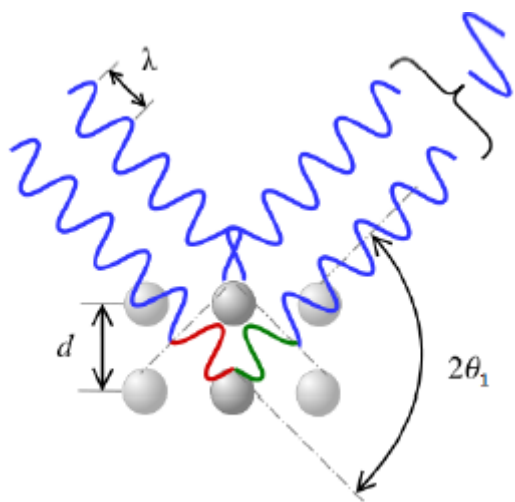
w detektorze EDS, a następnie sygnał jest przetwarzany i wyświetlany w postaci tzw. widma będącego zależnością liczby zliczeń w funkcji energii promieniowania. Wartość energii maksimum promieniowania charakterystycznego, pojawiającego się na tle promieniowania ciągłego, pozwala na identyfikację pierwiastków wchodzących w skład badanej próbki – w ten sposób zostaje przeprowadzona analiza jakościowa. Natomiast porównanie natężenia zmierzonego promieniowania X z natężeniem promieniowania pochodzącego od wzorca pozwala określić zawartość analizowanego pierwiastka w próbce i tym samym dokonać analizy ilościowej [109,110].

Wyniki analizy mikrostruktury oraz składu chemicznego wytworzonej ceramiki oraz ich omówienie przedstawiono w rozdziałach 7-9 niniejszej pracy doktorskiej.

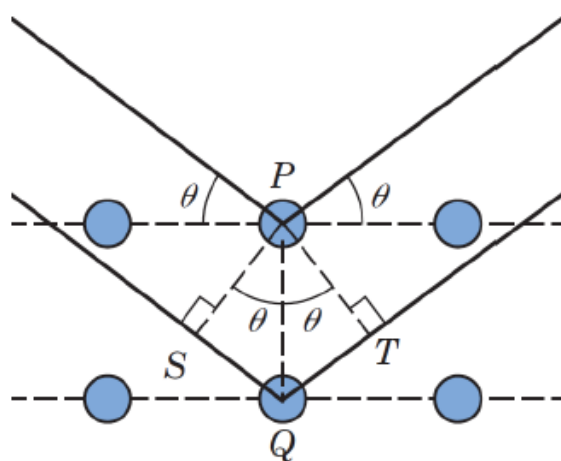
5.3 STRUKTURA KRYSTALICZNA

Do określenia struktury krystalicznej oraz składu fazowego materiałów ceramicznych omawianych w niniejszej dysertacji, wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Jest to szeroko stosowana technika w dziedzinie fizyki ciała stałego oraz badań materiałowych. Metoda ta opiera się na elastycznym rozpraszaniu promieniowania rentgenowskiego na badanym materiale [111,112,113]. Wykorzystywane jest w niej zjawisko uginania fal elektromagnetycznych na strukturach periodycznych, jakimi są kryształy. W celu zaobserwowania tego zjawiska koniecznym jest, aby długość fali rozpraszanej była porównywalna z odległościami międzypłaszczyznowymi w kryształach (rzędu pojedynczych angstromów (Å)). Stąd też, do uzyskania dyfraktogramów stosuje się promieniowanie rentgenowskie. Zależnością, która wiąże strukturę kryształu z długością fali promieniowania padającego na kryształ oraz kątem, pod którym obserwowane jest maksimum interferencyjne jest prawo Bragga. Promienie rentgenowskie padając na kryształ ulegają dyfrakcji na każdym jego atomie. Dyfrakcje od każdego atomu płaszczyzny sieciowej dają takie same efekty, które sumują się. Przy znanej długości fali i odległościach międzypłaszczyznowych prawo Bragga określa kąt, pod jakim musi padać fala, aby nastąpiła interferencja konstruktywna (wzmocnienie) (rysunek 45).

a)



b)



Rys.45. (a) Interferencja konstruktywna;(b) Odbicie Bragga od dwóch sąsiednich płaszczyzn sieciowych [114]

Prawo Bragga przyjmuje następującą postać (20):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (20)$$

gdzie:

n - rząd ugięcia, $n \in \mathbb{Z}$, którego wartość ograniczona jest warunkiem $\sin\theta < 1$,

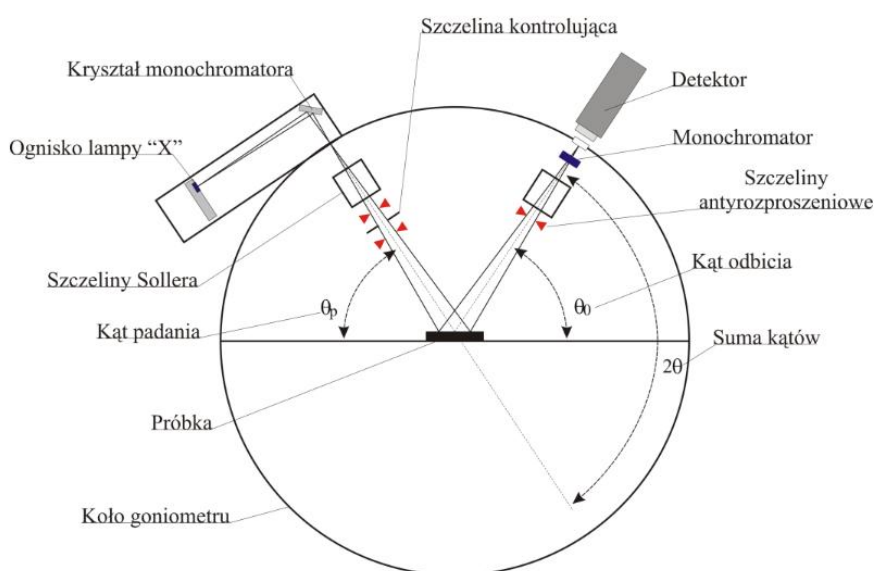
λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego w (m), taka że $\lambda \leq 2d$,

d - odległość między płaszczyznami, na których zachodzi rozproszenie w (m),

θ - kąt padania (kąt między wiązką promieni pierwotnych a płaszczyzną kryształu).

Dyfraktogram rentgenowski otrzymuje się mierząc intensywność promieniowania ugiętego w funkcji kąta padania.

Dyfraktogramy wszystkich omawianych w niniejszej pracy materiałów ceramicznych, otrzymano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego BRUKER D8 Discover, emitującego standardowe promieniowanie charakterystyczne pochodzące od anody miedzianej $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$, Siemens KFL CU2K, z parametrami pracy lampy: $U = 40 \text{ kV}$ oraz $I = 40 \text{ mA}$). Źródło promieniowania zostało wyposażone w zwierciadło Göbela FGM2, które pozwala na wykonywanie pomiarów w warunkach wiązki równoległej. Do pomiarów zastosowano dyfraktometrię proszkową z geometrią układu pomiarowego Bragga-Brentano (geometria odbiciowa). Kąt θ pomiędzy źródłem promieniowania a płaszczyzną, która jest wyznaczona przez powierzchnię próbki, jest taki sam jak kąt pomiędzy detektorem a próbką. Kąt między wektorem falowym promieniowania padającego a wektorem dyfrakcji jest równy 2θ , jak ilustruje poniższy rysunek (rysunek 46) [114].



Rys.46. Schemat przedstawiający kąt między wektorem falowym promieniowania padającego a wektorem dyfrakcji [114]

W metodzie Bragga-Brentano przemieszczeniu ulega zarówno źródło promieniowania jak i detektor [115].

Kąt dyfrakcji w zakresie 2θ ustawiono na $15-80^\circ$ z krokiem przesuwu licznika $0,015^\circ$ oraz czasem zliczania impulsów $t = 2s$ na każdy krok. Pomiarów wszystkich próbek dokonano w temperaturze $T = 298K$ w stabilizowanej temperaturowo komorze Anton Paar HTK 1200N. Na podstawie uzyskanych danych z dyfrakcji proszkowej, do identyfikacji faz, użyto aplikacji CrystalImpactMatch! 3. Dla każdego obrazu dyfrakcyjnego, składową sygnału $\lambda_{K\alpha 2}$ zdekonwolowano i usunięto. Usunięto również tło, a dane wygładzono przy użyciu szybkiej transformaty Fouriera. Otrzymane dyfraktogramy porównano z wzorcowymi diagramami istniejących lub możliwych faz, znajdujących się w katalogu ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) oraz COD (Crystallography Open Database). Udokładnienia krystaliczne omawianych próbek ceramicznych, dokonano przy użyciu metody Rietvelda, za pośrednictwem programu FullPROFver. 3.0, który służy do analizy profilu widm rentgenowskich. Stosując ten program, na podstawie dopasowania profilu dyfrakcyjnego, obliczono precyzyjnie parametry komórki elementarnej dla wszystkich badanych materiałów (ICSD 155931).

Z obliczonych poszerzeń linii dyfrakcyjnych (szerokości połówkowych FWHM –ang. full width at half maximum) oszacowano średni rozmiar krystalitów za pomocą wzoru Debye’a-Scherrera (21):

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos\theta_B} \quad (21)$$

gdzie:

D – uśredniona wielkość krystalitów (w nm),

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego (w nm),

$\beta_{\frac{1}{2}}$ – szerokość profilu linii dyfrakcyjnej mierzona w połowie wysokości refleksu (w rad),

θ_B - kąt ugięcia wiązki promieniowania odpowiadająca położeniu maksimum braggowskiego.

Celem wyeliminowania poszerzenia aparaturowego, mającego wpływ na wyniki obliczeń dyfrakcyjnych, zastosowano standardowy materiał odniesienia LaB_6 (NIST SRM 660a).

Kompletny zestaw dyfraktogramów proszkowych, wraz z referencyjną kartą wzorca ICSD, a także parametry komórki elementarnej, dla wszystkich otrzymanych próbek przedstawiono w rozdziałach 7-9.

W oparciu o znajomość wymiarów komórki elementarnej oraz ilości i rodzaju atomów ją tworzących, wyznaczono również gęstości teoretyczne omawianych próbek zgodnie z następującą formułą (22):

$$\rho = \frac{MZ}{VN_A} \quad (22)$$

gdzie:

Z – liczba atomów przypadających na komórkę elementarną,

M – masa molowa,

V – objętość komórki elementarnej,

N_A – stała Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Wyznaczono również gęstość pozorną próbek eksperymentalnych. Posłużono się wzorem (23):

$$\rho_{\text{eksp}} = \frac{m}{V} \quad (23)$$

gdzie:

m - masa próbki wyznaczona za pomocą analitycznej wagi laboratoryjnej z dokładnością do $\pm 0,0001\text{g}$,

V - objętość próbki.

5.4 BADANIA DIELEKTRYCZNE

Przyłożenie do próbki dielektrycznej zewnętrznego pola elektrycznego skutkuje wzajemnym przesunięciem ładunków elektrycznych, atomów i molekuł. W wyniku tego przesunięcia próbka zostaje spolaryzowana. Obserwowana polaryzacja makroskopowa P jest sumą polaryzacji pochodzących od poszczególnych atomów lub drobin. Dokładniejsza analiza procesów zachodzących w próbce pozwala wyróżnić cztery główne mechanizmy powstawania polaryzacji:

- polaryzację elektronową – czyli przesunięcie elektronów względem dodatnich jąder atomowych,
- polaryzację atomową – czyli wzajemne przesunięcie atomów i jonów,
- polaryzację dipolową – która jest efektem orientacji istniejących dipoli na kierunek linii sił pola elektrycznego,
- polaryzację powierzchniową/przestrzenną – często występującą w dielektrykach i związaną z przesunięciem ładunku powierzchniowego/przestrzennego.

Miarą zdolności polaryzacyjnych dielektryka jest względna przenikalność elektryczna ε' określona jako stosunek natężenia pola elektrycznego E_0 wytworzonego przez ładunek Q w próżni, do natężenia pola elektrycznego wytworzonego przez ten ładunek w dielektryku. Podczas pomiarów tą wielkość wyznacza się jako stosunek pojemności C kondensatora wypełnionego dielektrykiem do pojemności C_0 takiego samego kondensatora próżniowego (24):

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad (24)$$

Próbki służące do pomiarów stanowią kondensatory płaskie o powierzchni elektrod S i odległości między elektrodami d , przy czym $d \ll S$. Dla tak zdefiniowanego kondensatora zależność (24) można zapisać jako (25):

$$\varepsilon = C \frac{d}{\varepsilon_0 S} \quad (25)$$

Pojemność kondensatora wypełnionego dielektrykiem wzrasta ε razy w stosunku do pojemności kondensatora płaskiego. Zjawisko to jest konsekwencją częściowej kompensacji ładunku

zgrupowanego na okładkach kondensatora poprzez ładunki pojawiające się na powierzchni dielektryka na skutek jego polaryzacji.

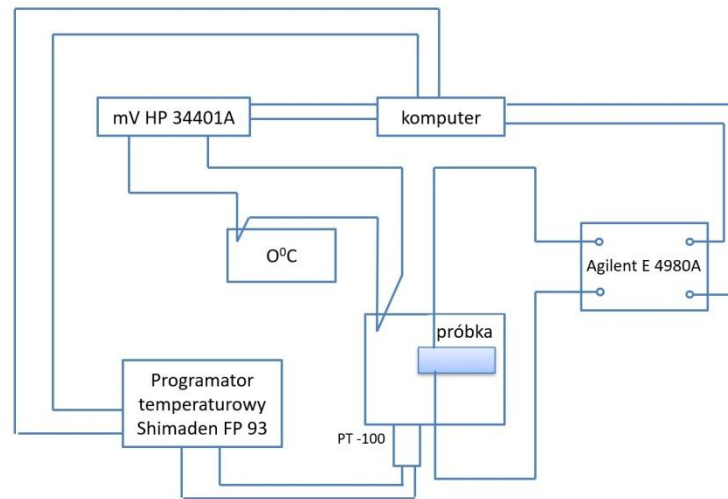
Gdy do kondensatora zostanie przyłożone sinusoidalnie zmienne napięcie, to przepływa przez niego prąd o identycznym kształcie, lecz przesunięty w fazie względem napięcia o kąt ϕ . Gdy rozpatrywany kondensator jest kondensatorem idealnym charakteryzującym się tylko pojemnością, to kąt przesunięcia fazowego jest równy 90° . W kondensatorze rzeczywistym, w przeciwieństwie do kondensatora idealnego, występują straty energii związane z przewodnictwem (upływem) oraz z polaryzacją (straty dipolowo-relaksacyjne). Wpływają one na kąt przesunięcia fazowego zmniejszając go o kąt δ , nazywanym kątem strat, który jest miarą opóźnienia zmian polaryzacji dielektryka w stosunku do zmian pola elektrycznego. Warto również zauważyć, że w kondensatorach wypełnionych materiałami ferroelektrycznymi straty są związane z dwoma zjawiskami:

- przepolaryzowaniem – te straty są dominujące w fazie ferroelektrycznej w temperaturach niższych od temperatury Curie,
- przewodnictwem elektrycznym, przybierającym na sile w miarę podwyższania temperatury.

Kondensator stratny można rozpatrywać jako układ zastępczy składający się z idealnego kondensatora połączonego szeregowo/równolegle z rezystancją reprezentującą straty związane głównie z upływnością [116,117].

Właściwości dielektryczne reprezentowane przez przenikalność elektryczną i tangens kąta strat w dużej mierze zależą od temperatury. Na temperaturowych zależnościach przenikalności elektrycznej ujawniają się anomalie związane z zachodzącymi przemianami fazowymi. Analiza tych charakterystyk umożliwia wyznaczenie temperatur ich występowania oraz określenie ich rodzaju – czy są to ostre przemiany I lub II rodzaju, czy przemiany rozmyte. Na kształt charakterystyk wpływają ponadto zjawiska relaksacyjne, które są efektem procesów reorientacji momentów dipolowych obecnych w materiale [118].

Pomiary temperaturowych zależności odpowiedzi dielektrycznej zostały wykonane w zakresie temperatur $T = (300-800)\text{K}$, w obecności elektrycznego pola pomiarowego o amplitudzie napięcia równej 1V w zakresie częstotliwości $f = (1 - 1000)\text{kHz}$. Pomiary były przeprowadzane w procesie grzania i chłodzenia, przy czym szybkość tych procesów wynosiła $V = 2,5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ i była kontrolowana przy pomocy regulatora temperatury. Do pomiarów odpowiedzi dielektrycznej służył miernik LCR typu Agilent E4980A. Schemat blokowy układu pomiarowego został zamieszczony na rysunku 47.



Rys.47. Schemat blokowy układu pomiarowego służącego do pomiaru temperaturowych zmian przenikalności elektrycznej i spektroskopii impedancyjnej [119]

Próbki przeznaczone do badań właściwości dielektrycznych i elektrycznych poddano procesowi przygotowawczemu. Po zakończonym procesie szlifowania próbek, zostały one poddane procesowi wyżarzania odpężającego w celu usunięcia naprężeń struktury powstałych w wyniku szlifowania. Proces przebiegał w piecu muflowym w temperaturze $T = 450^{\circ}\text{C}$ przez $t = 2\text{h}$. Następnie próbki zostały schłodzone do temperatury pokojowej. Przed nałożeniem elektrod dyski odłuszczone w octanie etylu (POCH czda), a następnie nałożono elektrody używając pasty platynowej na gorąco. Próbki z nałożonymi elektrodami suszono w temperaturze $T = 200^{\circ}\text{C}$ przez $t = 0,5\text{h}$ w suszarce SML 30-250, a następnie wypalono w piecu muflowym w temperaturze $T = 850^{\circ}\text{C}$ przez $t = 0,5\text{h}$.

W oparciu o charakterystyki $\varepsilon(T)$ i $\text{tg}\delta(T)$ wyliczono również temperaturowe zmiany przewodnictwa zmiennoprądowego σ_{AC} korzystając ze wzoru (26):

$$\sigma_{AC} = \omega \varepsilon' \varepsilon_0 \text{tg}\delta \quad (26)$$

gdzie:

ω - częstość kołowa (f - częstotliwość) (Hz),

ε' - rzeczywista część przenikalności elektrycznej,

ε_0 - przenikalność elektryczna próżni,

$\text{tg}\delta$ - tangens kąta strat elektrycznych.

5.5 SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA

Układ, którego schemat został przedstawiony na rysunku 47, posłużył również do wyznaczenia zależności częstotliwościowej i temperaturowej impedancji.

Impedancja, jako wielkość charakteryzująca zależność między natężeniem prądu i napięciem w układach prądu zmiennego, jest odpowiednikiem oporu elektrycznego w układach prądu stałego. Spektroskopia impedancyjna służy do pomiaru właściwości elektrycznych różnych materiałów [120]. Polega ona na pomiarze elektrycznej odpowiedzi (prądu lub napięcia) badanego materiału przy pobudzeniu małym sygnałem elektromagnetycznym (w szerokim paśmie częstotliwości) i analizie tej odpowiedzi. Na podstawie przesunięcia fazowego pomiędzy sygnałem wejściowym a wyjściowym, a także modułu impedancji Z , który wynika z różnic pomiędzy tymi sygnałami, możliwe jest ustalenie punktów na płaszczyźnie liczb zespolonych ($\text{Re}(Z) - \text{Im}(Z)$). Różne procesy zachodzą w różnym czasie, tzn. mają różną stałą czasową i w różnym czasie wracają do równowagi. Odpowiedź układu zależna jest od częstotliwości sygnału. Dzięki temu łatwo dokonać analizy i identyfikacji procesów zachodzących w materiale. Ważne jest założenie, że podczas pomiaru zaburzenie sygnałem elektrycznym nie wpływa na zauważalną zmianę stanu próbki.

W celu jak najmniejszego zaburzenia próbki, przykładany jest zmiennoprądowy sygnał napięciowy o małej amplitudzie (27):

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (27)$$

gdzie:

$E(t)$ - potencjał w czasie t (V),

t - czas (s),

E_0 - amplituda sygnału (V),

$\omega = 2\pi f$ - częstość kołowa (f - częstość) (Hz).

Odpowiedzią układu na powyższy sygnał jest odpowiedź prądowa (28):

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (28)$$

gdzie:

$I(t)$ - natężenie prądu w czasie t (A),

t - czas (s),

I_0 - amplituda sygnału (A),

$\omega = 2\pi f$ - częstość kołowa (f - częstotliwość) (Hz),

φ - przesunięcie fazowe.

Stąd, impedancję wyraża następujący wzór (29):

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \varphi)} \quad (29)$$

gdzie:

Z - impedancja,

Z_0 - moduł impedancji,

φ - kąt przesunięcia fazowego.

Do prezentacji wyników impedancyjnych używane są najczęściej wykresy Nyquista i Bodego. Wykresy te różnią się sposobem prezentacji danych, mianowicie wykres Nyquista jest krzywą na płaszczyźnie zespolonej $\text{Re}(Z) - \text{Im}(Z)$, a wykres Bodego przedstawia dwie krzywe w układzie $\log(f) - \log(Z)$ (jedna krzywa) i $\log(f) - \log(\varphi)$ (druga krzywa na tym samym wykresie) [121].

W oparciu o wyniki spektroskopii impedancyjnej, stosując różne modele elektryczne, można określić między innymi przewodność materiału. Meritum opracowywania wyników leży w odpowiednim doborze obwodu zastępczego. W przypadku badania przewodników jonowych, obwód zastępczy najczęściej składa się z oporników, kondensatorów czy też elementów o stałym kącie fazowym. Elementem układu zastępczego mogą być również elementy indukcyjne. Elementy obwodu mogą być połączone ze sobą szeregowo lub równolegle. Sposób łączenia dobiera się tak, aby symulowane widmo najlepiej odpowiadało rzeczywistym pomiarom impedancyjnym czy też procesom zachodzącym w mierzonym układzie.

Wszystkie dane impedancyjne uzyskane w ramach niniejszej pracy doktorskiej przeszły test spójności. Dalszej analizie poddawano jedynie spójne dane impedancyjne. Testowanie ich spójności odbywało się w oparciu o równania Kramersa-Kroninga (K-K). Zasady tego testu odnoszą się do układów stabilnych, czyli niezmiennych w czasie i niedrgających po wyłączeniu

sygnału pobudzającego, a sama odpowiedź układu musi być wywołana tylko i wyłącznie sygnałem pobudzającym. Ponadto częstotliwość odpowiedzi nie może przewyższać częstotliwości sygnału pobudzającego. Ostatnim wymaganiem w teście K-K jest skończona wartość odpowiedzi układu dla wszystkich rozpatrywanych częstotliwości (włącznie z $\omega \rightarrow 0$ i $\omega \rightarrow \infty$) [122,123]. Szczegółowy opis dyskutowanej metody testowania spójności danych znajduje się w pracy [124]. W ramach niniejszej pracy test Kramersa-Kroninga wykonano w oparciu o program K-K test V1.01 [122,123,125]. Szczegółową analizę danych eksperymentalnych, których spójność potwierdzono metodą Kramersa-Kroninga, przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania ZView (Scribner Associates, Inc).

Badania impedancyjne były przeprowadzone w funkcji częstotliwości z zakresu 20Hz – 2MHz i temperatury $T = (475-800)$ K. Uzyskane wyniki omówione zostały w rozdziałach 7-9.

5.6 BADANIA MAGNETYCZNE

Wielkości makroskopowych parametrów charakteryzujących własności magnetyczne materiałów zależą od wielu czynników mikroskopowych, między innymi budowy atomów i ich rozmieszczenia przestrzennego, czyli budowy krystalicznej. Wzajemne oddziaływanie cząsteczek naładowanych można rozpatrywać jako wypadkowy efekt spinowego i orbitalnego momentu magnetycznego w przestrzeni zewnętrznego pola magnetycznego o natężeniu H oraz wektora indukowanego momentu magnetycznego – zwanego też wektorem namagnesowania lub magnetyzacji M (30):

$$\vec{M} = \mu_r \mu_0 \chi \vec{H} \quad (30)$$

gdzie,

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{H}}{\text{m}}$ – przenikalność magnetyczna próżni,

μ_r – względna przenikalność magnetyczna ośrodka,

χ – podatność magnetyczna.

W praktyce częściej niż podatności magnetycznej używa się względnej przenikalności magnetycznej μ_r . Obie te wielkości są związane ze sobą następującą zależnością (31):

$$\mu_r = \chi + 1 \quad (31)$$

Zewnętrzne pole magnetyczne może być opisywane za pomocą dwóch wielkości – wspomnianego wcześniej natężenia pola magnetycznego H oraz indukcji magnetycznej B . Obie wielkości są ze sobą związane następującą zależnością (32):

$$\vec{B} = \mu_r \mu_0 \vec{H} \quad (32)$$

Relację między wektorami indukcji magnetycznej B , która jest wielkością wyznaczaną z pomiarów, a namagnesowaniem M będącym cechą wewnątrz materiału opisuje zależność (33):

$$\vec{M} = \vec{B} - \mu_0 \vec{H} = (\mu_r - 1) \mu_0 \vec{H} \quad (33)$$

Podana zależność wskazuje, że namagnesowanie, będące sumą momentów magnetycznych w jednostce objętości, można przedstawić jako wartość indukcji magnetycznej pomniejszoną o indukcję panującą w otaczającej przestrzeni.

Wartości zarówno względnej podatności magnetycznej, jak i względnej przenikalności magnetycznej świadczą o zdolności danego ośrodka do gromadzenia energii pola magnetycznego. Mają więc one duże znaczenie praktyczne i stanowią kryterium podziału ciał na diamagnetyki ($\chi < 0$), paramagnetyki ($\chi > 0$) i ferromagnetyki ($\chi \gg 0$).

Podstawową aparaturę pomiarową stosowaną do pomiarów magnetycznych właściwości substancji omawianych w niniejszej pracy był PPMS (ang. Physical Property Measurement System). Zastosowanie w tym urządzeniu nowoczesnych, hybrydowych magnesów nadprzewodzących NbTi/Nb₃Sn umożliwia uzyskanie silnych pól magnetycznych, charakteryzujących się indukcją do 7T. Komora pomiarowa może pomieścić próbki o średnicy do 26mm. Układ chłodzący wykorzystuje ciekły hel, co pozwala na pomiary w zakresie temperatur od $T = 1,9\text{K}$ do $T = 400\text{K}$. Pełna wersja tego urządzenia umożliwia pomiary szerokiego spektrum właściwości materiałowych, między innymi przewodnictwa cieplnego, pojemności cieplnej, efektu Halla, efektu Seebecka, magnetorezystancji czy właściwości ferroelektrycznych i piroelektrycznych. Urządzenie wykorzystywane do pomiarów prezentowanych w niniejszej pracy było wyposażone w dwa moduły pomiarowe, tzw. VSM oraz ACMS. Moduł oparty na magnetometrze wibracyjnym (VSM – ang. Vibrating Sample Magnetometer) posłużył do pomiarów w stałym polu magnetycznym. Urządzenie to pozwala zmierzyć namagnesowanie próbki, która drga w zewnętrznym, jednorodnym polu magnetycznym. Zasada działania VSM (rysunek 48) oparta jest o zjawisko indukcji magnetycznej. Wibrująca próbka wytwarza zmienny w czasie strumień magnetyczny, który powoduje indukowanie się siły elektromotorycznej w cewkach przetwornika VSM [126]. Siła ta jest proporcjonalna do momentu magnetycznego próbki, a także do amplitudy i częstotliwości drgań (parametrów charakteryzujących ruch próbki) [127]. Wartość indukowanego napięcia w cewkach odbiorczych określa następujące równanie (34) [128]:

$$V = -\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{d\Phi}{dz} \frac{dz}{dt} = -2\pi f C M A \sin(2\pi f t) \quad (34)$$

gdzie:

f – częstotliwość drgań próbki,

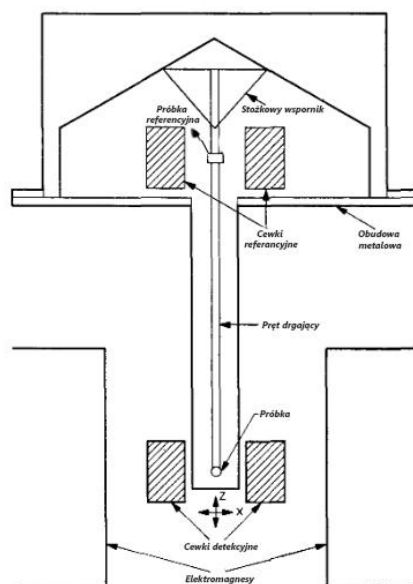
A – amplituda drgań próbki,

t – czas,

M - namagnesowanie próbki,

C – stała sprzężenia.

Im większy jest prąd indukowany, tym większa jest wartość namagnesowania. W rezultacie rejestrowana jest pętla histerezy, z której wnioskowane są właściwości magnetyczne próbki [129].



Rys.48. Schemat tradycyjnego VSM [130]

Zewnętrzne pole magnetyczne niezbędne do działania urządzenia wytwarzane jest przez cewki indukcyjne zapewniające pole o indukcji magnetycznej do około 1,5T lub przez elektromagnesy nadprzewodzące umożliwiające wytworzenie pola magnetycznego charakteryzującego się indukcją do 7T.

Moduł ACMS to uniwersalny magnetometr DC służący do pomiaru magnetycznej podatności zmiennoprądowej AC. Umożliwia on także pomiary namagnesowania AC/DC w zakresie temperatur od $T = 1,9\text{K}$ do $T = 350\text{K}$. Podatność magnetyczna AC może być mierzona w zmiennym polu magnetycznym o amplitudzie od $(0,2-15)\text{Oe}$ i częstotliwości od $f = 10\text{Hz}$ do $f = 10\text{kHz}$. Dokładność takiego pomiaru dla częstotliwości równej $f = 10\text{kHz}$ to $5 \cdot 10^{-8}$ emu. Opcja ACMS umożliwia również pomiar namagnesowania DC o wielkości od $2,5 \cdot 10^{-5}$ do 5 emu oraz pomiary AC w stałych zewnętrznych polach magnetycznych.

W tym miejscu warto nadmienić, że urządzenie ACMS, podobnie jak większość przyrządów pomiarowych wyprodukowanych w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, wykorzystuje

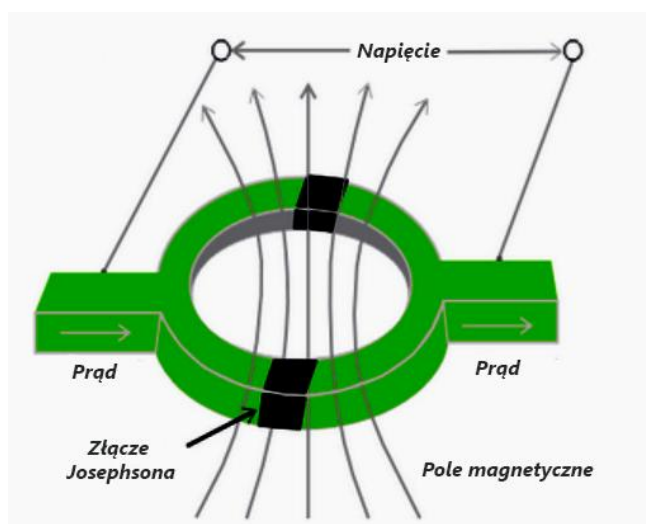
jednostki spoza Międzynarodowego Układu Jednostek Miar. I tak siła pola magnetycznego podawana jest w Oe, a podatność w emu.

Część badań magnetycznych, których wyniki zaprezentowano w niniejszej pracy, wykonano przy użyciu magnetometru SQUID (ang. Superconducting Quantum Interference). Rozróżnia się dwa główne typy magnetometrów SQUID:

- a) DC SQUID – pracujący w trybie stałoprądowym,
- b) RF SQUID (AC SQUID) – pracujący w trybie zmiennoprądowym.

Magnetometr typu RF SQUID charakteryzuje się mniejszą czułością w porównaniu z DC SQUID'em.

Najważniejszym elementem magnetometru typu DC SQUID jest nadprzewodnikowy interferometr kwantowy (SQUID), którego działanie opiera się na wykorzystaniu kwantowej interferencji nośników prądu do wykrywania i pomiaru niewielkich zmian indukcji magnetycznej. Jest on zbudowany z dwóch złączy Josephsona (złączy nadprzewodnik – izolator – nadprzewodnik), które tworzy nadprzewodzący drut zwinięty w pierścień. Pierścień ten w dwóch miejscach jest przerwany i rozdzielony cienką warstwą izolatora. Całość uzupełniona jest dwoma doprowadzeniami, które łączą SQUID ze współpracującym układem elektronicznym (rysunek 49).



Rys.49. Konstrukcja DC SQUID [131]

Działanie SQUID'a opiera się na zjawisku interferencji funkcji falowych w dwóch nadprzewodzących połówkach pierścienia i jest w swej naturze bardzo zbliżone do interferencji dwóch promieni świetlnych wychodzących ze szczelin (obserwowanej w doświadczeniu Younga). Podobnie jak w powszechnie znanym doświadczeniu, tak i w SQUIDzie efekt interferencji może być konstruktywny lub destruktywny w zależności od wzajemnej fazy obu fal. Faza fali jest związana z polem magnetycznym przechodzącym przez pętlę. Całkowite natężenie

prądu płynącego przez urządzenie, przy stałym przyłożonym napięciu, jest zależne od pola magnetycznego. Gdy strumień jest wielokrotnością fluksonu, to natężenie prądu jest maksymalne. Jeżeli strumień jest połówkową wielokrotnością fluksonu, to odnotowywana jest minimalna wartość natężenia prądu. W efekcie widoczne są oscylacje prądu w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego.

Urządzenie to pozwala na pomiary w polu magnetycznym o natężeniu do 7 Tesli i w zakresie temperatury od $T = 1,8K$ do $T = 400K$. Przy zastosowaniu wewnętrznego piecyka, zakres temperatur może być poszerzony do $T = 800K$.

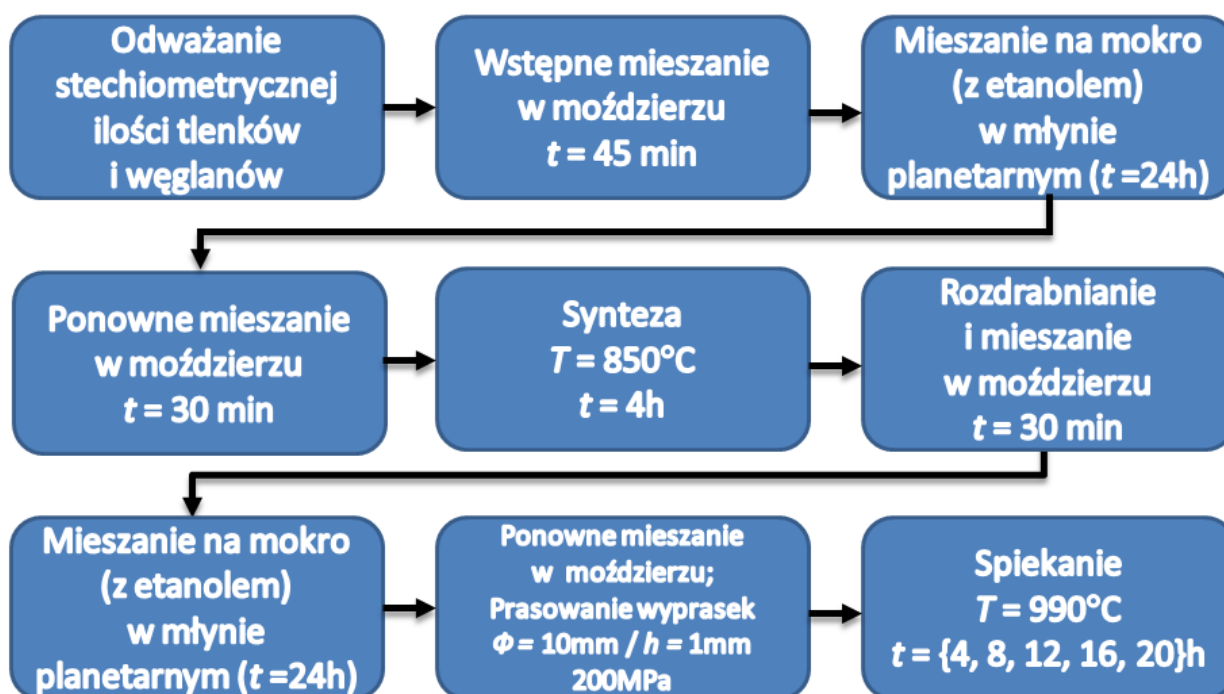
Omawiając pokrótce urządzenie SQUID warto również powiedzieć parę słów na temat niedokładności pomiarów, na którą znaczny wpływ ma błąd wyznaczenia masy próbki. W przypadku materiałów wykazujących ferromagnetyzm, do pomiarów w temperaturach poniżej temperatury porządkowania, użyte zostały próbki o masie kilkunastu mg. Ponieważ dokładność wyznaczenia masy wynosiła 0,2 mg, otrzymany w ten sposób błąd, dla próbek o najmniejszej masie, przyjmuje wartości 2-3%.

6 WYTWARZANIE NIEDOMIESZKOWANEJ CERAMIKI $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ORAZ DOMIESZKOWANEJ JONAMI HOMO- I HETEROWALENCYJNYMI

6.1 PROCES TECHNOLOGICZNY

Wszystkie materiały ceramiczne, omawiane w niniejszej dysertacji, zostały zsyntezowane metodą reakcji syntezy w fazie stałej z mieszaniny prostych tlenków i węglanów, a wytworzone proszki ceramiczne były zagęszczane metodą spiekania swobodnego. Głównym kryterium, którym kierowano się przy doborze odpowiedniej technologii, były prostota wytwarzania materiałów, powtarzalność oraz ekonomiczność metody [132].

Ogólny schemat wytwarzania ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ oraz $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$ przedstawia rysunek 50.



Rys.50. Ogólny schemat wytwarzania ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ oraz $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$

Substratami wyjściowymi do wytworzenia niedomieszkowanej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ były tlenki wymienione w tabeli 3.

Tabela 3. Substraty wyjściowe do otrzymania ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$

Nazwa tlenku	Producent	Czystość
tlenek żelaza (III) Fe_2O_3	Sigma-Aldrich	99%
tlenek tytanu TiO_2	Poch	99,9%
tlenek bizmutu (III) Bi_2O_3	Aldrich	99,9%

Do wytworzenia materiałów ceramicznych modyfikowanych jonami strontu (Sr^{2+}) i gadolinu (Gd^{3+}) użyto dodatkowo odpowiednio węglanu strontu i tlenku gadolinu (tabela 4).

Tabela 4. Substraty domieszkujące ceramikę $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$

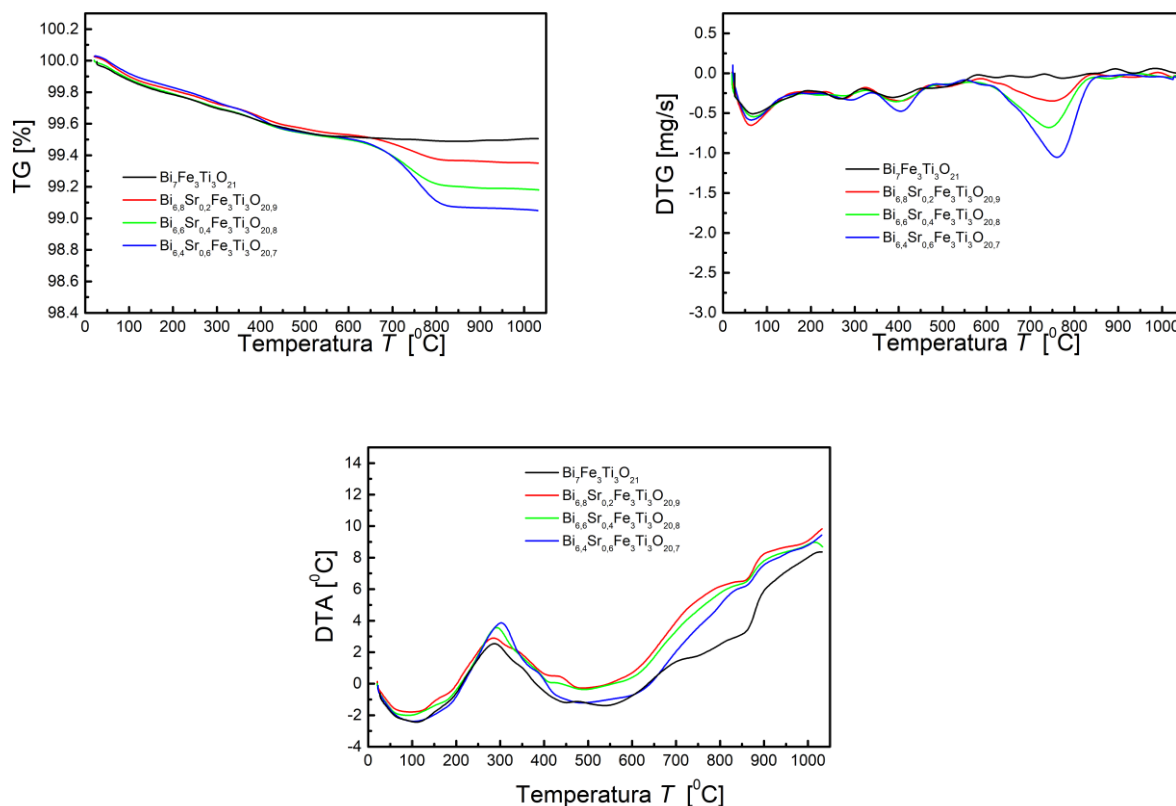
Nazwa węglanu/tlenku	Producent	Czystość
węglan strontu $SrCO_3$	Aldrich	99,9%
tlenek gadolinu (III) Gd_2O_3	Aldrich Chemistry	99,9%

Substraty zostały odważone w stosunku stechiometrycznym przy użyciu elektronicznej wagi analitycznej RADWAG PS750/X. Odważone tlenki i węglany zostały wstępnie zmieszane w moździerz porcelanowym przez $t = 45$ min. Uzyskaną mieszaninę przesypano do kubków poliamidowych z mielnikami cyrkonowo-ityrowymi (kulki o średnicy $\phi = 10$ mm) i dodano alkohol etylowy C_2H_5OH (99,99%, POCH). Kubki wraz z zawartością umieszczono w kulowym młynie planetarnym. Mieszaninę substratów mielono na mokro przez czas $t = 24$ h. Prędkość pracy urządzenia była równa $v = 250$ obr/min. Rolą długiego czasu mielenia było wytworzenie mieszaniny homogenicznej. Jest to niezwykle istotne, ze względu na uzyskanie odpowiedniego stopnia rozdrobnienia wyjściowych proszków w celu osiągnięcia jak najbardziej wydajnego procesu syntezy. Proszek po mieszaniu na mokro, suszono w atmosferze powietrza przez $t = 24$ h a następnie ponownie mieszano w porcelanowym moździerz przez $t = 30$ min.

Uzyskane proszki będące stechiometryczną mieszaniną tlenków i węglanów poddano analizie termicznej w celu dobrania odpowiednich parametrów syntezy. Analiza ta została wykonana przy użyciu derywatografu Q-1500D-type system Paulik-Paulik-Erdey i obejmowała analizę termogravimetryczną (TG, DTG) i różnicową analizę termiczną (DTA). Badania

wykonano dla wszystkich składów, w zakresie temperatury $T = (25-1025)^\circ\text{C}$, a ich dokładną metodykę opisano w rozdziale 5.

Na rysunku 51 przedstawiono zbiorcze przebiegi krzywych termicznych TG, DTG, DTA dla stechiometrycznej mieszaniny tlenków i węglanów $(3,5-0,5x)\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{SrCO}_3+1,5\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{TiO}_2$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$.



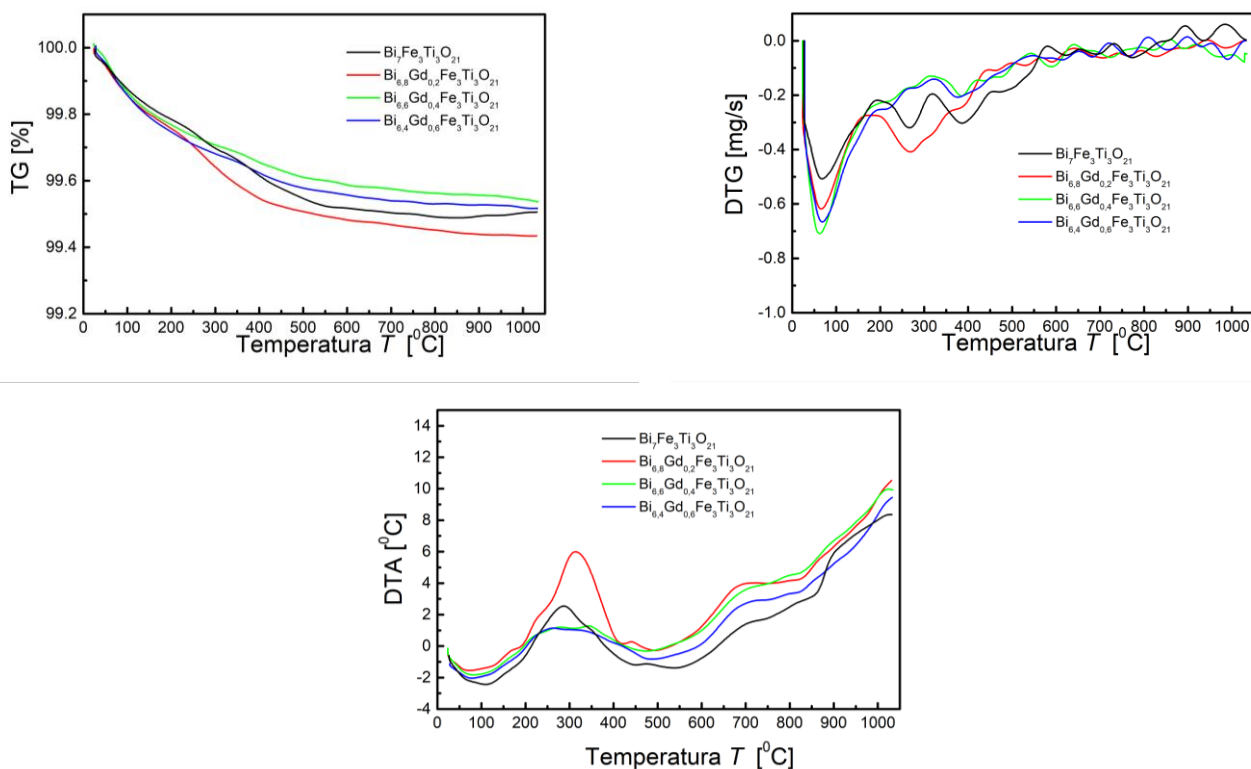
Rys.51. Zestawienie przebiegu krzywych termicznych TG, DTG, DTA stechiometrycznej mieszaniny tlenków i węglanów $(3,5-0,5x)\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{SrCO}_3+1,5\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{TiO}_2$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$

Analizując kształt wszystkich krzywych, dla stechiometrycznej mieszaniny proszków (tlenków i węglanów), można zauważyć, że w otrzymanych składach zachodzą bardzo podobne efekty termiczne, bez względu na ilość wprowadzonych domieszek strontu Sr^{2+} . Całkowity ubytek masy badanych składów, odczytany z krzywych termogravimetrycznych TG jest niewielki i waha się w przedziale $\Delta m = (0,5-0,9)\%$. Najmniejszy ubytek masy występuje dla mieszaniny proszków służących do wytworzenia niedomieszkowanej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$. Natomiast największy dla składu $\text{Bi}_{6,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{20,7}$. Na krzywych TG można zaobserwować cztery zakresy temperatury, w których występują ubytki masy: $\Delta T_1 = (20-200)^\circ\text{C}$, $\Delta T_2 = (200-350)^\circ\text{C}$, $\Delta T_3 = (350-600)^\circ\text{C}$ oraz $\Delta T_4 = (600-850)^\circ\text{C}$. Odpowiadają im odpowiednie maksima na krzywych DTG w temperaturze około $T_1 = 65^\circ\text{C}$, $T_2 = 280^\circ\text{C}$, $T_3 = 400^\circ\text{C}$ i $T_4 = 750^\circ\text{C}$. Pierwszy ubytek masy odpowiedzialny jest za odparowanie wilgoci. Drugi ubytek masy spowodowany

jest przejściem fazy α - Bi_2O_3 w fazę γ - Bi_2O_3 . Trzeci ubytek masy jest przejawem tworzenia się pośredniej fazy sillenitu $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Natomiast czwarty ubytek masy odpowiada rozkładowi węglanu strontu i wydzielaniu dwutlenku węgla CO_2 [133]. Czwarty ubytek masy nie jest obserwowany na krzywej TG przedstawiającej wyniki analizy dla $3,5\text{Bi}_2\text{O}_3+1,5\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{TiO}_2$, ponieważ w mieszaninie nie jest obecny węglan strontu. Ze wzrostem zawartości strontu w materiale, wzrasta wartość czwartego ubytku masy.

Krzywa termiczna DTA stechiometrycznej mieszaniny tlenków i węglanów $(3,5-0,5x)\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{SrCO}_3+1,5\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{TiO}_2$ prezentuje stopniowe tworzenie się fazy $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$. Na krzywych obserwuje się maksimum endotermiczne w okolicy $T = 110^\circ\text{C}$ związane z odparowaniem wilgoci. Zakres temperatury od $T = 200^\circ\text{C}$ do $T = 350^\circ\text{C}$ z maksimum egzotermicznym w okolicy $T = 300^\circ\text{C}$ odpowiada tworzeniu się fazy γ - Bi_2O_3 z fazy α - Bi_2O_3 . Zakres temperatury $\Delta T = (350-600)^\circ\text{C}$ z maksimum endotermicznym w okolicy $T = 500^\circ\text{C}$ odpowiada tworzeniu się fazy sillenitu $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. W temperaturze powyżej $T > 800^\circ\text{C}$ rozpoczyna się proces tworzenia się fazy $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ z widocznym maksimum endotermicznym w okolicy $T = 850^\circ\text{C}$.

Na rysunku 52 przedstawiono zbiorcze przebiegi krzywych termicznych TG, DTG, DTA dla stechiometrycznej mieszaniny tlenków $(3,5-0,5x)\text{Bi}_2\text{O}_3+1,5\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{TiO}_2+0,5\text{Gd}_2\text{O}_3$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$.



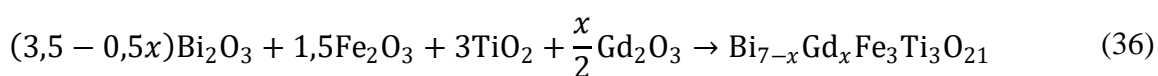
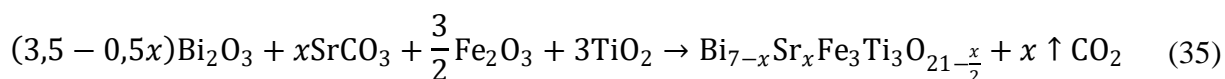
Rys.52. Zestawienie przebiegu krzywych termicznych TG, DTG, DTA dla stechiometrycznej mieszaniny tlenków $(3,5-0,5x)\text{Bi}_2\text{O}_3+1,5\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{TiO}_2+0,5\text{Gd}_2\text{O}_3$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$

Kształty przedstawionych krzywych, dla różnej ilości domieszki jonów Gd^{3+} , nieznacznie różnią się od siebie. W przypadku składów domieszkowanych jonami gadolinu Gd^{3+} w miejsce jonów bizmutu Bi^{3+} , przeprowadzone badania termogravimetryczne ujawniają trzy zakresy temperatury, w których następuje ubytek masy. Pierwszy ubytek masy w zakresie temperatury $\Delta T_1 = (20-180)^\circ C$ odpowiedzialny jest za odparowanie wilgoci co potwierdzają maksima endotermiczne na krzywych DTA. Drugi ubytek masy w zakresie $\Delta T_2 = (180-450)^\circ C$ związany jest z przejściem fazy $\alpha - Bi_2O_3$ w fazę $\gamma - Bi_2O_3$. Odpowiada temu maksimum występujące na krzywej DTA, w temperaturze około $T = 300^\circ C$. Trzeci ubytek masy, występujący w zakresie temperatury $\Delta T_3 = (450-850)^\circ C$ można powiązać z tworzeniem się fazy sillenitu $Bi_{12}TiO_{20}$.

Całkowity ubytek masy badanych składów z dodatkiem jonów gadolinu, odczytany z krzywych TG przed syntezą (rysunek 52) jest mniejszy niż w przypadku ze strontem i zawiera się w przedziale $\Delta m = (0,5-0,6)\%$.

Otrzymane wyniki pozwoliły określić temperaturę syntezy wszystkich proszków na $T_s = 850^\circ C$. Powyżej tej temperatury, dla wszystkich omawianych składów, nie występują już ubytki masy.

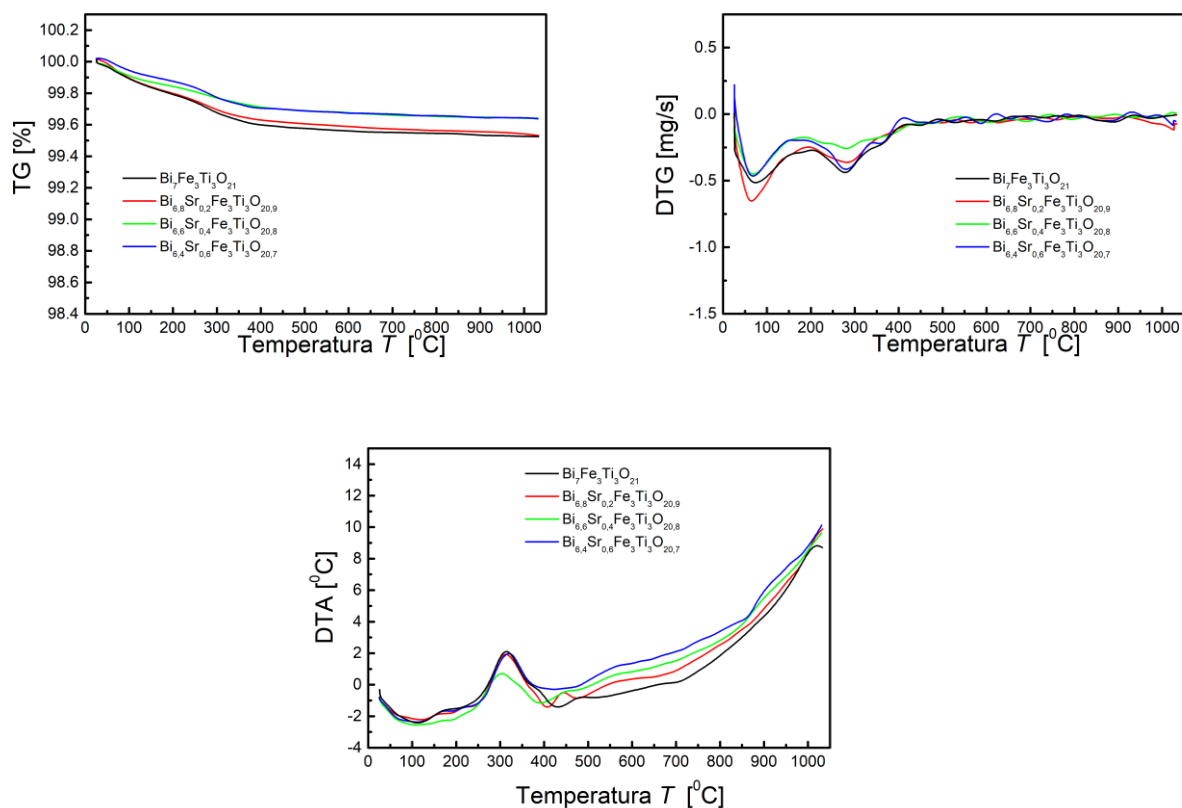
Reakcja syntezy przebiegała zgodnie z poniższymi równaniami reakcji (35,36):



dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$.

Proces syntezy przeprowadzono w piecu muflowym, w temperaturze $T_s = 850^\circ C$ z prędkością grzania $v = 5^\circ C$ na minutę przez czas $t = 4h$. Następnie zsyntezowany proszek po raz kolejny został wymieszany w porcelanowym moździerz ($t = 30min$) i kolejno w młynie planetarnym przy zachowaniu tych samych warunków jak poprzednio. Homogeniczny proszek po wysuszeniu w atmosferze powietrza (przez czas $t = 24h$) wymieszano ostatecznie w porcelanowym moździerz przez $t = 30min$. Po syntezie, wszystkie proszki poddano ponownie analizie termicznej (TG, DTG i DTA).

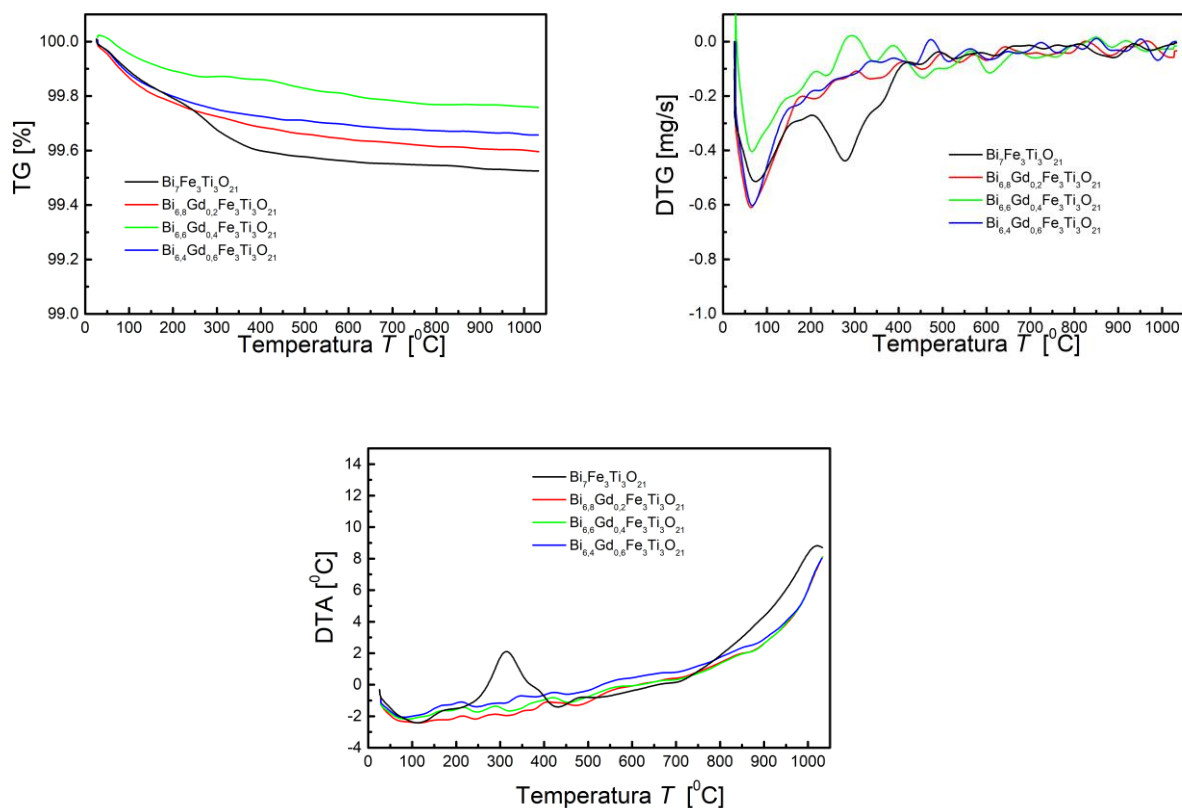
Na rysunku 53 przedstawiono krzywe TG, DTG, DTA dla proszków $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ po syntezie dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$.



Rys.53. Krzywe TG, DTG, DTA dla proszków $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ po syntezie dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$

Na krzywych TG obserwuje się, że całkowity ubytek masy dla wszystkich składów nie przekracza $\Delta m \leq 0,5\%$. Maksimum endotermiczne na krzywej DTA w temperaturze około $T = 100^\circ\text{C}$ związane jest z odparowaniem wilgoci. Odpowiada mu maksimum na krzywych DTG w temperaturze około $T = 80^\circ\text{C}$. Duże maksimum egzotermiczne na krzywych DTA w temperaturze około $T = 300^\circ\text{C}$ dla proszku $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ po syntezie związane jest prawdopodobnie z zarodkowaniem fazy perowskitowej [134]. Odpowiada mu maksimum na krzywych DTG w zbliżonej temperaturze. Na krzywych DTA, w zakresie temperatury $T = (680-740)^\circ\text{C}$ zauważyć można słabe maksimum endotermiczne, które może być związane z przemianą strukturalną z fazy rombowej w fazę tetragonalną [79,135,136].

Na rysunku 54 przedstawiono krzywe TG, DTG, DTA dla proszków $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ po syntezie dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$.



Rys.54. Krzywe TG, DTG, DTA dla proszków $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ po syntezie dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$

Analizując krzywe TG proszków po syntezie, obserwuje się spadek ubytku masy dla wszystkich składów wraz ze wzrostem ilości domieszki gadolinu. Dla temperatury około $T = 95^\circ\text{C}$, na krzywych DTA, obserwuje się maksimum endotermiczne, które związane jest z odparowaniem wilgoci. Potwierdza to również maksimum występujące w okolicach tej temperatury na krzywych DTG. Obserwuje się, że w temperaturze około $T = 300^\circ\text{C}$, na krzywej DTA dla czystego związku $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ widoczne jest wyraźne maksimum egzotermiczne, które nie jest obserwowane na krzywych dla związków zawierających domieszkę gadolinu Gd^{3+} . Potwierdzają to ekstrema występujące na krzywych DTG w okolicach tej samej temperatury. W temperaturze około $T = 850^\circ\text{C}$ występuje słabe pojedyncze maksimum endotermiczne najprawdopodobniej związane z przejściem fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej [137,138].

Wyniki analizy termicznej dla proszków wszystkich składów po syntezie potwierdziły słuszność wybranej temperatury syntezy T_s .

Kolejnym etapem procesu technologicznego było formowanie proszków poprzez prasowanie w wypraski. Do tego celu użyto stalowych matryc. Zastosowano metodę jednoosiowego prasowania na zimno, na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem $p = 200\text{MPa}$. Sprasowane dyski miały średnicę $\phi = 10\text{mm}$ oraz grubość $h = 1\text{mm}$. Wypraski umieszczono

w tyglach korundowych, w zasypce z mieszaniny obojętnego chemicznie tlenku glinu Al_2O_3 oraz tlenku bizmutu Bi_2O_3 . Tygle uszczelniono mieszaniną szkła wodnego sodowego wymieszanego z prażonym tlenkiem glinu. Próbki spiekano swobodnie, w piecu muflowym, w temperaturze $T = 990^\circ\text{C}$ przez okres $t = 4\text{h}$ (rysunek 50). Prędkość grzania wynosiła $v = 5^\circ\text{C}$ na minutę. Spieczone wypraski zostały oczyszczone z podsypki Al_2O_3 . Następnie dyski były szlifowane na mokro przy użyciu szlifierki SM-PH250VA z zastosowaniem wodoodpornych papierów ściernych o gradacji P600 i P1000.

7 CERAMIKA $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$

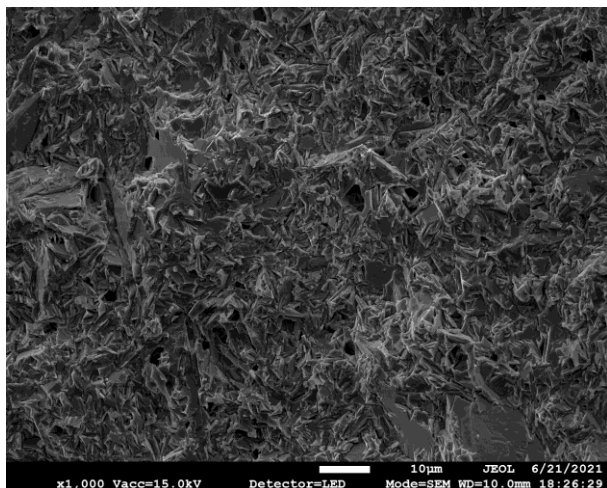
7.1 WPLYW CZASU FINALNEGO SPIEKANIA NA WŁAŚCIWOŚCI CERAMIKI $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$

Omawiana w niniejszej pracy sześciowarstwowa ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ o strukturze Aurivilliusa, została otrzymana metodą syntezy w fazie stałej z mieszaniny prostych tlenków, a następnie zagęszczana przy użyciu metody swobodnego spiekania. Warunki w jakich przebiega zagęszczanie są niezwykle istotne, ponieważ jest to bardzo złożony proces, w którym do głosu dochodzi wiele mechanizmów transportu materii. W jego trakcie uaktywniają się między innymi mechanizmy dyfuzyjne, płynięcie plastyczne i lepkościowe, a także parowanie i kondensacja par [139]. Materia z sąsiednich cząstek, pod wpływem ciepła i ciśnienia, dyfunduje do obszarów „szyjki”, które rosną między cząstkami i ostatecznie wiążą cząstki ze sobą. W rezultacie tego procesu następuje rozrost ziaren i zmiana ich kształtu. Wraz ze zmianami geometrii ziaren zmienia się również charakter granic międzyziarnowych i ich udział w objętości próbki, a także stężenie i rodzaj porów. Czynniki te mają kluczowy wpływ na właściwości finalnego materiału ceramicznego. Dlatego niezwykle ważnym jest ustalenie optymalnych warunków procesu zagęszczania. Najczęściej dokonuje się tego w dwóch reżimach: reżimie zmiennej temperatury procesu spiekania przy ustalonym czasie trwania procesu lub reżimie odwrotnym.

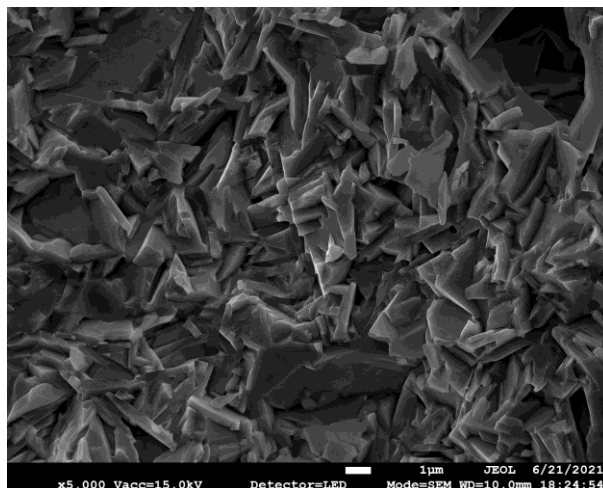
W celu ustalenia optymalnych warunków procesu zagęszczania ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ wybrano reżim stałej temperatury spieku i zmiennego czasu. Ustalono, że proces spiekania będzie przebiegał w temperaturze $T = 990^\circ\text{C}$ i trwał odpowiednio $t_s = \{4, 8, 12, 16\}$ lub $t = 20$ godzin. W ten sposób uzyskano szerokie spektrum próbek. W dalszym etapie badań przeprowadzono analizę wpływu czasu spiekania na podstawowe właściwości ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, a więc mikrostrukturę i strukturę krystaliczną, jak również właściwości dielektryczne. Otrzymane wyniki i płynące z nich wnioski zostały zaprezentowane poniżej.

W pierwszej kolejności próbki spiekane w różnym czasie poddano badaniom mikrostrukturalnym. Obrazy SEM morfologii przełamów ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej w różnych czasach ($t_s = \{4, 8, 12, 16, 20\}$ h) zaprezentowano na rysunku 55.

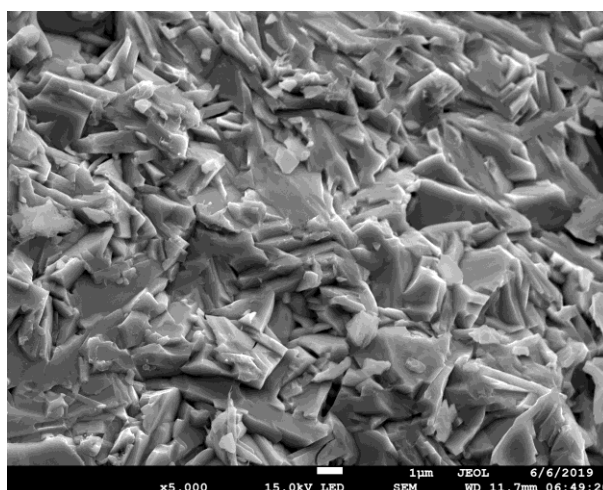
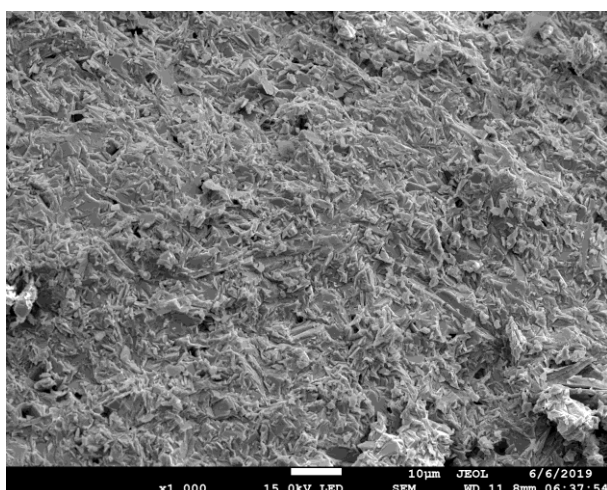
a)



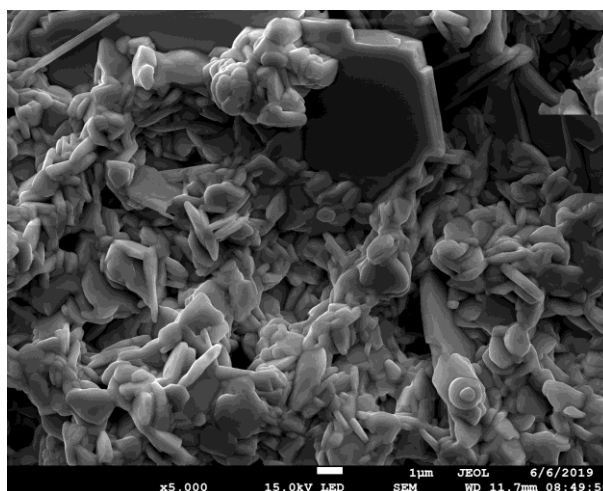
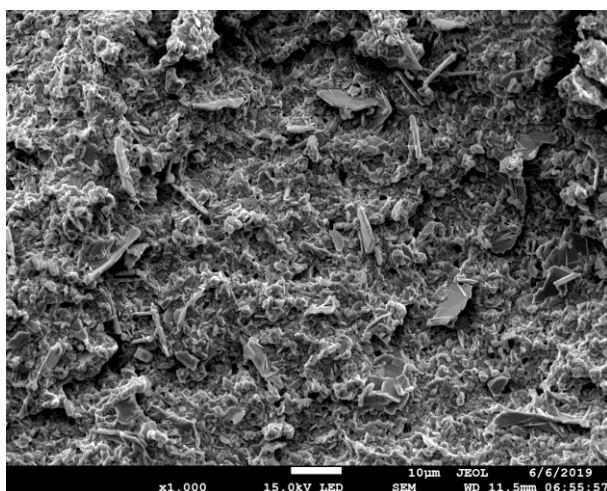
b)



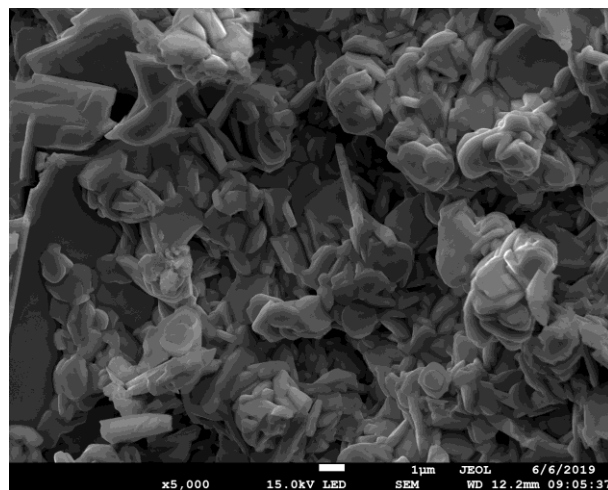
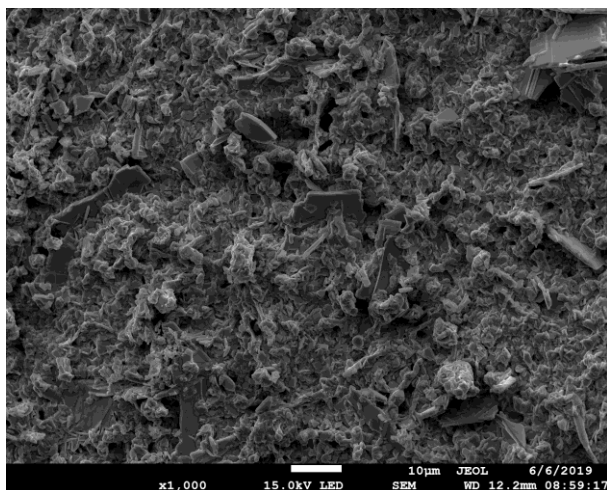
$t_s = 4h$



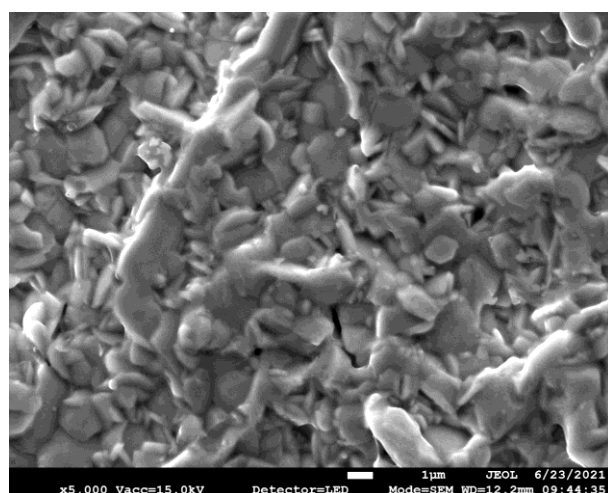
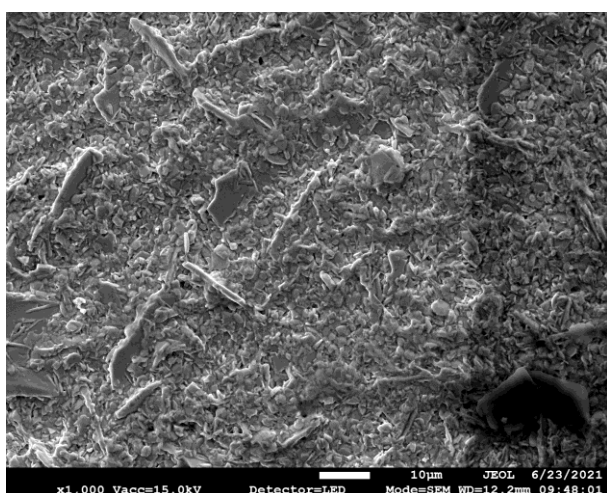
$t_s = 8h$



$t_s = 12h$



$t_s = 16h$

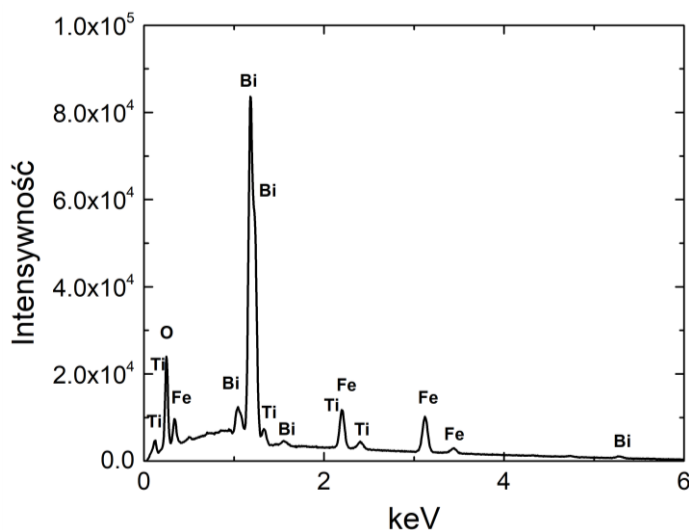


$t_s = 20h$

Rys.55. Obrazy SEM morfologii przelamów ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ spiekanej w różnych czasach $t_s = \{4, 8, 12, 16, 20\}h$ w powiększeniu (a) $\times 1000$ oraz (b) $\times 5000$

Ziarna ceramiki, dla której proces spiekania przebiegał w najkrótszym czasie ($t_s = 4h$), są dobrze rozwinięte i wykazują płytko-podobną strukturę z ostrymi krawędziami, charakterystyczną dla układu $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ [75]. Taki kształt ziaren jest typowy dla tlenowo bizmutowych związków warstwowych o strukturze Aurivilliusa. Jest on konsekwencją uprzywilejowanego wzrostu płaszczyzny krystalicznej $a - b$ [140]. Analizując powyższe obrazy SEM zauważyć można, że ziarna są niehomogeniczne i losowo zorientowane. Wraz z wydłużaniem czasu spiekania mikrostruktura badanej ceramiki zmienia się. Ziarna płytko-podobne stopniowo zanikają, natomiast rozwijają się mniejsze, bardziej owalne ziarna, co jest konsekwencją zmniejszającej się anizotropii sił wymuszających wzrost krystalitów. Największe zmiany w strukturze ziarnowej widać w przypadku ceramiki spiekanej przez $t_s = 20$ godzin (rysunek 55). Na zaprezentowanej mikrografii można dostrzec, że granice między poszczególnymi ziarnami zatarty się, a niektóre ziarna uległy wręcz zespoleniu przez stopienie.

Ponadto badania mikrostrukturalne wskazują, że wraz z wydłużaniem okresu spiekania, ziarna ulegają zmniejszeniu. Posługując się metodami statystycznymi oszacowano, że wraz z wydłużeniem czasu finalnego spiekania od $t_s = 4\text{h}$ do $t_s = 20\text{h}$ rozmiary ziaren wykazują tendencję malejącą, zmieniając się od około $31\mu\text{m}$ (średnia wartość) do około $16\mu\text{m}$ (średnia wartość).



Rys.56. Widmo emisyjne EDS ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej przez okres 4h [141]

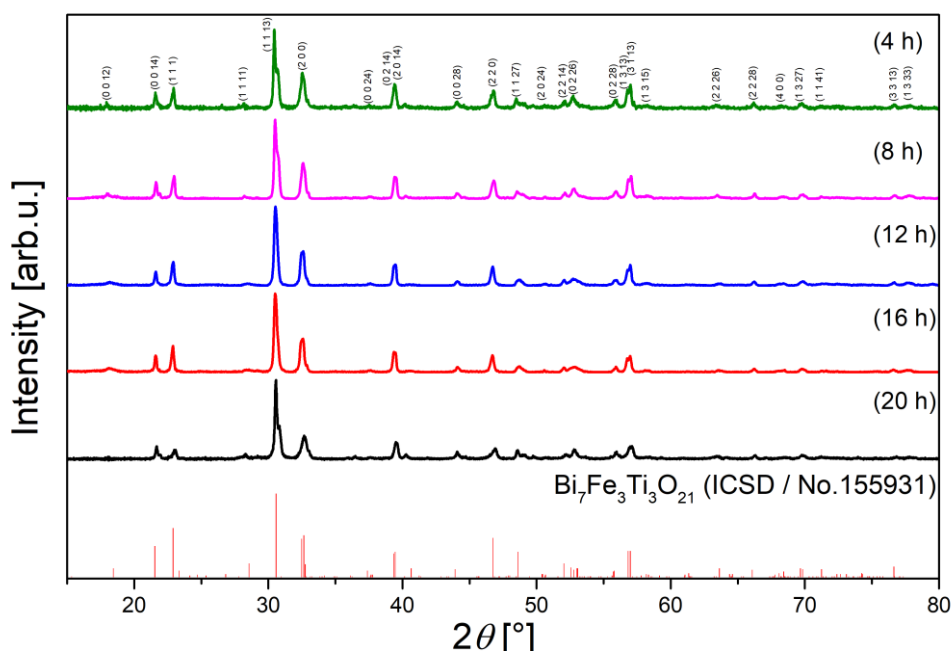
W kolejnym kroku przeprowadzono analizę składu chemicznego powierzchni badanych próbek ceramicznych. Na rysunku 56 przedstawiono przykładowe widmo emisyjne EDS uzyskane dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej przez czas $t_s = 4\text{h}$ [141]. Widma pozostałych próbek ceramicznych miały bardzo zbliżony wygląd. Wyniki badań EDS potwierdziły założenia jakościowego składu chemicznego dla wszystkich spieków ceramicznych. Widoczne na widmach maksima potwierdzają obecność tylko i wyłącznie pierwiastków budujących materiał ceramiczny, a więc bizmutu, żelaza, tytanu i tlenu. Nie zarejestrowano obecności niepożądanych zanieczyszczeń. Przeprowadzono również analizę ilościową składu chemicznego, która miała na celu określenie stopnia zgodności rzeczywistej zawartości pierwiastków ze stechiometrią teoretyczną. W tym celu przeprowadzono mikroanalizę rentgenowską w 50 punktach kilkunastu, losowo wybranych ziaren. Przy pomocy specjalistycznego oprogramowania porównano natężenie promieniowania wzbudzonych jonów tlenu, żelaza, tytanu, i bizmutu z natężeniami wzorca. Stosunek stechiometryczny składników wyjściowych został przeliczony na tlenki. Uśrednione wyniki analizy ilościowej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej w czasie $t_s = \{4, 8, 12, 16, 20\}\text{h}$ przedstawiono w tabeli 5. Widocznym jest, że odchylenie rzeczywistej

zawartości tlenków od stechiometrii założonej teoretycznie jest nieznaczne i mieści się w granicach błędu zastosowanej metody.

Tabela 5. Teoretyczne i wyznaczone zawartości procentowe tlenków ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej przez czas $t_s = \{4, 8, 12, 16, 20\}h$

Czas t_s [h]	$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$			
	Tlenek	Teoretyczna zawartość tlenków (%)	Oznaczona zawartość tlenków z EDS (pow. 1000) (%)	Bezwzględna różnica wartości teoretycznej i oznaczonej (pkt %)
4	Bi_2O_3	77	79	2
	TiO_2	11	11	0
	Fe_2O_3	12	10	2
8	Bi_2O_3	77	80	3
	TiO_2	12	10	2
	Fe_2O_3	11	10	1
12	Bi_2O_3	77	80	3
	TiO_2	12	10	2
	Fe_2O_3	11	10	1
16	Bi_2O_3	77	80	3
	TiO_2	12	10	2
	Fe_2O_3	11	10	1
20	Bi_2O_3	77	80	3
	TiO_2	12	10	2
	Fe_2O_3	11	10	1

Wykorzystując metodę dyfrakcji promieni rentgenowskich zbadano wpływ długości czasu spiekania na strukturę krystaliczną multiferroicznej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$. Kompletny zestaw dyfraktogramów badanych próbek wraz z referencyjną kartą ICSD przedstawiono na rysunku 57.



Rys.57. Zestaw dyfraktogramów otrzymanych eksperymentalnych proszków $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ wraz z wzorcowym dyfraktogramem ICSD fazy Aurivilliusa

Strukturę otrzymanych materiałów ceramicznych zweryfikowano porównując otrzymane dyfraktogramy eksperymentalne ze wzorcem (ICSD / No. 155931). Zgodność położenia i natężeń linii była bardzo dobra. Odnotowane niewielkie odstępstwa natężeń są związane z teksturowaniem próbki, które pojawia się w wyniku prasowania. Na zaprezentowanych dyfraktogramach nie odnotowano żadnych dodatkowych linii dyfrakcyjnych. Wynika z tego, że wytworzone materiały ceramiczne są jednofazowe. Badane materiały charakteryzują się strukturą rombową z grupą przestrzenną $Fm2m$ (42). Uzyskane wyniki badań pozostają w dobrej zgodności z wynikami prezentowanymi przez autorów pracy [79]. Parametry komórki elementarnej i szacowane rozmiary krystalitów, uzyskane na podstawie badań rentgenowskich, przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Parametry komórki elementarnej oraz rozmiary krystalitów ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej w czasie $t_s = \{4, 8, 12, 16, 20\}h$

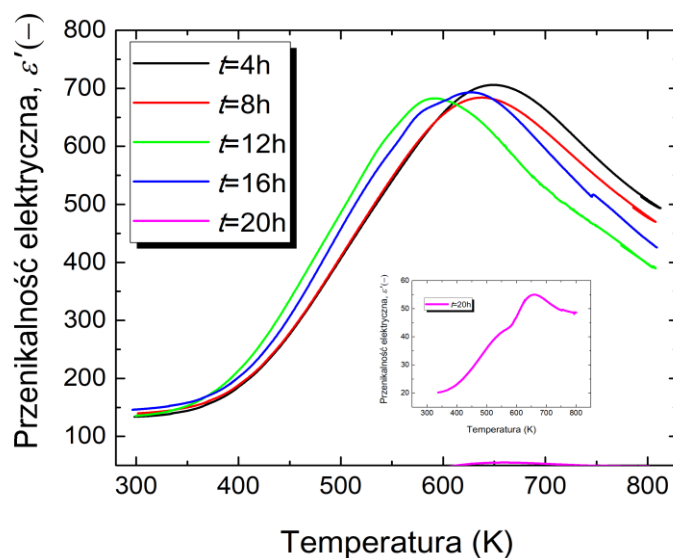
Czas spiekania t_s [h]	Parametry komórki elementarnej [Å]			V [Å ³]	Rozmiar krystalitu [nm]
	a	b	c		
4	5,4837(2)	5,4970(4)	57,447(4)	1731,7(2)	58
8	5,477(1)	5,490(1)	57,493(5)	1728,74	56
12	5,482(1)	5,491(1)	57,396(3)	1727,72	48
16	5,482(1)	5,492(1)	57,361(3)	1726,98	35
20	5,4542(4)	5,4667(4)	56,968(5)	1698,6(3)	36
Ref. [79]	5,4699	5,4924	57,5510	1729,00	-

Zaprezentowane wyniki jasno wskazują, że wydłużenie czasu spiekania w niewielkim stopniu wpływa na parametry krystalograficzne, które wraz z wydłużającym się czasem spiekania wykazują jedynie nieznaczną tendencję malejącą.

W kolejnym etapie badań podjęto próbę oszacowania wpływu wydłużającego się czasu spiekania na właściwości dielektryczne ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$. Ze względu na dużą ilość próbek i ograniczenia czasowe postanowiono w pierwszym etapie badań wyznaczyć jedynie podstawową charakterystykę własności dielektrycznych, a mianowicie temperaturową zależność przenikalności elektrycznej $\epsilon(T)$. Wyznaczenie tej charakterystyki daje między innymi informacje o występowaniu ewentualnych przejść fazowych (ich rodzaju oraz temperaturze) w badanym materiale.

Temperaturowe charakterystyki przenikalności elektrycznej zostały zmierzone w kilku częstotliwościach pola pomiarowego wybranych z zakresu $f = (1-1000)\text{kHz}$, w przedziale temperatur $T = (300-800)\text{K}$. Pomiar odbywał się zarówno w procesach grzania jak i chłodzenia. Na rysunku 58 przedstawiono kompilację zależności $\epsilon'(T)$ uzyskanych dla próbek $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanych przez coraz dłuższy czas. Zależności były zmierzone w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 100\text{kHz}$. Charakterystyki wyznaczone dla próbek spiekanych przez $t_s = \{4, 8, 12, 16\}$ godzin mają podobne kształty. Od tej tendencji znacznie odbiega zależność $\epsilon'(T)$ uzyskana dla materiału spiekanego przez $t = 20$ godzin. W próbce tej znacznemu obniżeniu uległa wartość przenikalności elektrycznej w całym badanym zakresie temperatur, co jest skorelowane z obserwowaną w badaniach mikrostrukturalnych degeneracją struktury ziarnowej. Wszystkie prezentowane zależności posiadają rozmyte maksimum w przedziale temperatur $T = (550-680)\text{K}$. Maksimum to według autorów prac [75,71,138] jest

związane z obecnością polaryzacji ładunku przestrzennego. W miarę wydłużania czasu spiekania omawiane maksimum nieznacznie obniża swoją wartość i przesuwa się w kierunku niskich temperatur.



Rys.58. Temperaturowa zależność składowej rzeczywistej przenikalności elektrycznej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej w stopniowo wydłużanym czasie t_s (proces grzania, $f = 100\text{kHz}$)

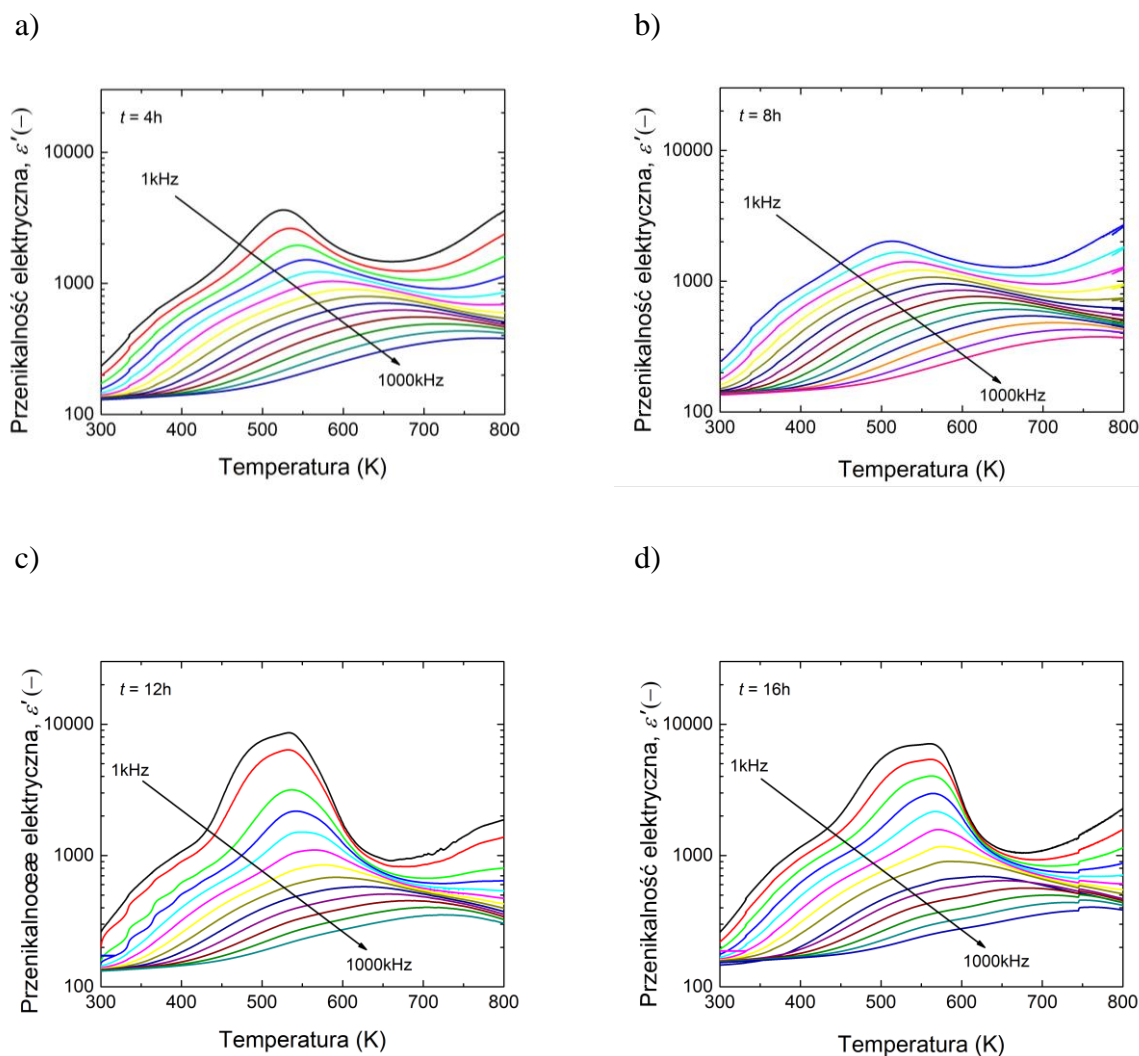
W tabeli 7 podsumowano ten etap badań.

Tabela 7. Parametry elektryczne (dla $f = 100\text{kHz}$): część rzeczywista przenikalności elektrycznej (ϵ') w temperaturze pokojowej oraz maksymalna wartość ϵ'_{max} wraz z odpowiadającą jej temperaturą $T_{\epsilon'_{max}}$ dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej w czasie t_s

Czas spiekania t_s [h]	$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$		
	ϵ' w temperaturze pokojowej (300K)	$T_{\epsilon'_{max}}$ [K]	ϵ'_{max}
4	134	649	706
8	140	638	684
12	136	592	683
16	146	628	693
20	20	660	55

Analiza uzyskanych wyników pokazała, że wydłużanie czasu spiekania do $t = 20\text{h}$, prowadzi do gwałtownego pogorszenia własności dielektrycznych ceramiki, objawiającym się dużym spadkiem wartości przenikalności elektrycznej w całym rozpatrywanym zakresie temperatur (tabela 7). Omawiana próbka została wykluczona z dalszej części badań.

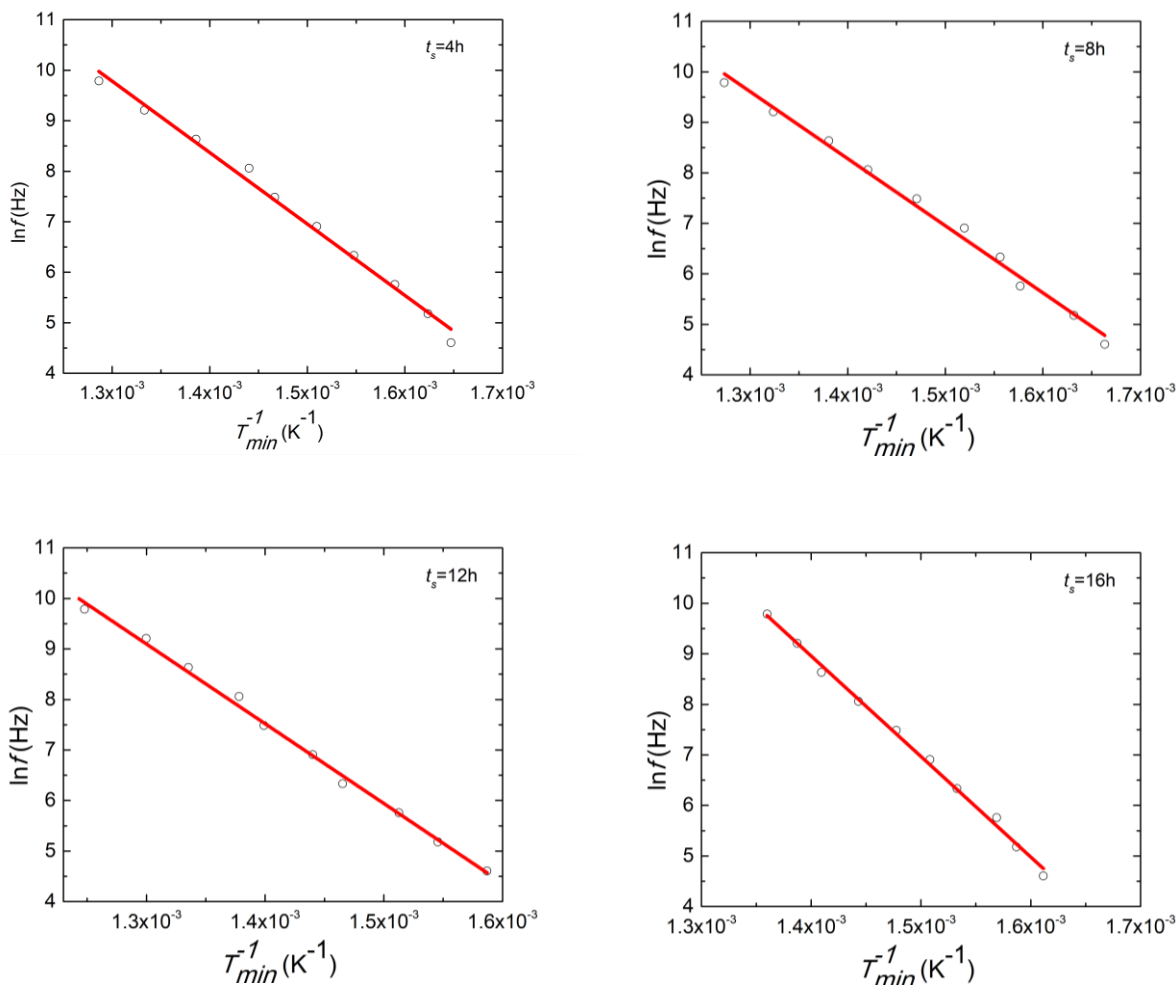
Zachodzi pytanie, czy maksimum pojawiające się na zależnościach $\varepsilon'(T)$ jest zależne od częstotliwości pola pomiarowego. W celu odpowiedzi na to pytanie zarejestrowano zależności przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury dla kilkunastu wybranych częstotliwości pola pomiarowego. Uzyskane charakterystyki zostały zaprezentowane na rysunku 59.



Rys.59. Zależność temperaturowa i częstotliwościowa rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej przez (a) $t = 4\text{h}$, (b) $t = 8\text{h}$, (c) $t = 12\text{h}$ oraz (d) $t = 16\text{h}$

Wszystkie badane próbki wykazały silną dyspersję częstotliwościową przenikalności elektrycznej w całym badanym zakresie temperatur. Szczególnie silnie dyspersja ta widoczna jest dla wspomnianego już wcześniej maksimum – wraz ze zmianą częstotliwości pola pomiarowego nie tylko zmniejsza się maksymalna wartość przenikalności elektrycznej ε'_{max} ,

ale również przesunięciu ku wyższym wartościom ulega temperatura jej występowania $T_{\varepsilon'_{max}}$. Otrzymane wyniki eksperymentalne posłużyły do obliczenia stopnia dyspersji przenikalności maksymalnej $\Delta\varepsilon'_{max}$, definiowanego jako różnica pomiędzy wartością ε'_{max} uzyskaną dla pola pomiarowego $f = 1000\text{kHz}$ i $f = 1\text{kHz}$. Stopień dyspersji zmienia się gwałtownie od wartości 8933 dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej przez $t = 4$ godziny, poprzez 15875 i 22203 dla materiałów spiekanych przez, odpowiednio, $t = 8$ i $t = 12$ godzin, do wartości 5427 dla ceramiki spiekanej przez $t = 16$ godzin. Dla zależności $\varepsilon'(T)$ uzyskanych w niskich częstotliwościach pola pomiarowego w zakresie temperatur od $T = 600\text{K}$ do $T = 800\text{K}$ pojawia się ostro zarysowane minimum, którego położenie na osi temperatury ($T_{\varepsilon'_{min}}$) jest silnie zależne od częstotliwości. Co ciekawsze, wykres zależności logarytmu naturalnego z częstotliwości pola pomiarowego w funkcji odwrotności temperatury $T_{\varepsilon'_{min}}$ ma charakter liniowy dla wszystkich rozpatrywanych próbek (rysunek 60).



Rys.60. Logarytm naturalny częstotliwości pomiarowej $\ln f$ w funkcji odwrotności temperatur bezwzględnych, przy których występują minima na krzywych $\varepsilon'(T)$ dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej w różnym czasie t_s

Wskazuje to na aktywacyjny charakter procesów zachodzących w próbce w omawianym zakresie temperatur, a co za tym idzie możliwość ich matematycznego opisu przy użyciu formuły Arrheniusa (37):

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_{min}}\right) \quad (37)$$

gdzie:

f – częstotliwość pola pomiarowego [Hz],

f_0 – współczynnik przedeksponencjalny,

E_a – energia aktywacji procesu [eV],

k – stała Boltzman'a [$\frac{eV}{K}$],

T_{min} – temperatura, w której występuje minimum $\varepsilon'(T)$ [K].

Po zlogarytmowaniu powyższej zależności (37) otrzymujemy (38):

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T_{min}} \quad (38)$$

Tangensy kątów nachylenia prostych $\ln f\left(\frac{1}{T_{min}}\right)$ uzyskanych przy użyciu regresji liniowej są proporcjonalne do energii aktywacji procesu zachodzącego w próbce. Ich wartość dla próbek spiekanych przez poszczególne czasy t_s zostały zebrane w tabeli 8.

Tabela 8. Wartość energii aktywacji wyznaczona w oparciu o temperaturę minimów przenikalności elektrycznej dla ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ spiekanej w różnych czasach t_s

Czas spiekania t_s [h]	E_a [eV]
4	1,12
8	1,21
12	1,30
16	1,71

Wartość energii aktywacji wskazuje, że omawiany proces jest najprawdopodobniej związany z polaryzacją ładunku przestrzennego. Mianowicie w niskich temperaturach nośniki ładunku

przestrzennego są zatrzymywane w centrach pułapkowych i przy osiągnięciu odpowiednio wysokiej temperatury stopniowo uwalniane. W pierwszej kolejności zachodzi termiczna generacja elektronów, co powoduje pojawienie się niezaekranowanych dipoli związanych z ładunkami jonowymi. To te dipole przyczyniają się do obserwowanego w próbkach ponownego wzrostu przenikalności elektrycznej w zakresie niskich częstotliwości.

Podsumowując, sześciowarstwowa ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ otrzymana konwencjonalną metodą mieszania tlenków, została spiekana w różnych czasach $t_s = \{4,8,12,16,20\}$ h celem sprawdzenia wpływu czasu spiekania na mikrostrukturę oraz właściwości elektryczne omawianego materiału. Wraz ze wzrostem czasu trwania finalnego spiekania zmienia się drastycznie kształt ziaren. Ziarna ewoluują - z płyto-podobnych ziaren ($t_s = 4$ h), typowych dla faz Aurivilliusa, do ziarna o zaokrąglonych krawędziach ($t_s = \{8,12,16,20\}$ h) i mniejszych rozmiarach. Wydłużenie czasu spiekania powoduje znaczne zmniejszenie wielkości kryształitów, nie wpływając znacząco na parametry komórki elementarnej. Pomiar dielektryczny ujawnił szerokie maksimum części rzeczywistej przenikalności elektrycznej $\varepsilon'(T)$ w zakresie temperatur $T = (550-680)\text{K}$, które można powiązać z polaryzacją ładunku przestrzennego. Dodatkowo, w zakresie temperatur $T = (600-800)\text{K}$, dla niskich częstotliwości, widoczne jest lokalne minimum, którego temperatura jest silnie zależna od częstotliwości. Proces odpowiedzialny za takie zachowanie, posiada znamiona aktywacyjne, a wyznaczona energia aktywacji wskazuje, że proces ten jest związany z relaksacją dipoli jonowych, co powoduje wzrost ε' w zakresie niskich częstotliwości.

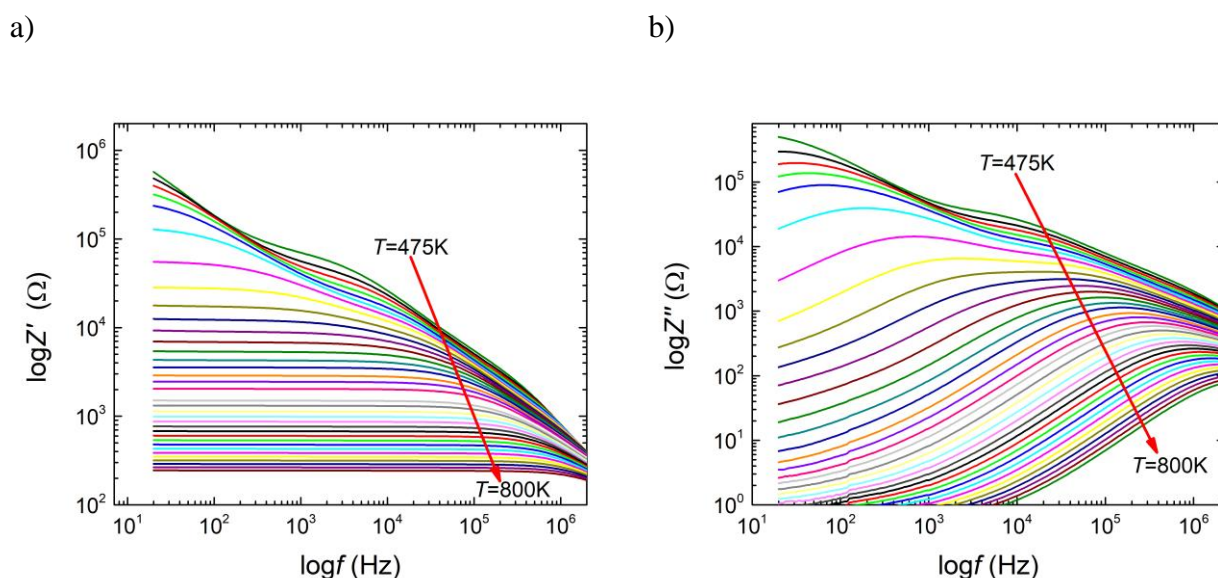
Biorąc pod uwagę powyższe fakty, ustalono ostatecznie, że najkorzystniejszym, z punktu widzenia mikrostruktury i podstawowych właściwości dielektrycznych ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ czasem spiekania jest czas t_s wynoszący 4 godziny.

7.2 WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE I ELEKTRYCZNE CERAMIKI $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ SPIEKANEJ W CZASIE $t = 4\text{h}$

Ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekana w temperaturze $T = 990^\circ\text{C}$ (przez czas $t = 4\text{h}$) wykazywała najlepsze właściwości dielektryczne oraz charakteryzowała się dobrze rozwiniętą strukturą ziarnową. Dlatego też została ona poddana kompleksowym badaniom zarówno spektroskopii impedancyjnej jak i badaniom magnetycznym. Stała się ona punktem wyjścia do modyfikacji materiału wybranymi domieszkami heterowalencyjnymi i homowalencyjnymi.

7.2.1 Spektroskopia impedancyjna

Badania impedancyjne były prowadzone w zakresie temperatur $T = (475-800)\text{K}$ (z krokiem $\Delta T = 10\text{K}$) oraz w zakresie częstotliwości $f = 20\text{Hz}-2\text{MHz}$. Analizę uzyskanych wyników rozpoczęto od wykreślenia zależności częstotliwości rzeczywistej i urojonej impedancji w funkcji częstotliwości sygnału wejściowego (rysunek 61).



Rys.61. Zależności częstotliwościowe (a) rzeczywistej i (b) urojonej składowej impedancji niedomieszkowanej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ zmierzone w wybranych temperaturach z zakresu $T = (473-800)\text{K}$

Analizując przedstawione charakterystyki $\log Z'(\log f)$ należy zauważyć, że wartości części rzeczywistej impedancji maleje wraz ze wzrostem temperatury, co jest konsekwencją wzrostu przewodnictwa elektrycznego [142]. W temperaturach $T = (475-523)\text{K}$ krzywe prezentowane na rysunku 61(a) wykazują ogólną tendencję malejącą w całym rozpatrywanym zakresie częstotliwości z niewielkim lokalnym maksimum w zakresie częstotliwości $f = 3000\text{Hz}$. Powyżej

temperatury $T = 523\text{K}$ kształt omawianych charakterystyk ulega znacznej zmianie. Mianowicie w zakresie niskich częstotliwości krzywa $\log Z'(\log f)$ wypłaszcza się. Natomiast w obszarze wysokich częstotliwości ujawnia się znaczna dyspersja. Granica między tymi dwoma obszarami przesuwa się ku wyższym częstotliwościom wraz ze wzrostem temperatury.

Na zależności części urojonej impedancji od częstotliwości (rysunek 61(b)) obecne jest maksimum, przy czym dla temperatury z zakresu $T = (475-523)\text{K}$ widoczna jest tylko jego część, co jest związane ze zbyt wąskim zakresem częstotliwości miernika LCR Agilent E4980A. Omawiane przesunięcie maksimum ku wyższym częstotliwościom wraz ze wzrostem temperatury wskazuje na obecność w materiale wspomnianych już wcześniej, przy okazji badań dielektrycznych, procesów relaksacyjnych. Wzrastające rozmycie maksimum wskazuje natomiast na znaczący wpływ temperatury na wspomniane procesy relaksacyjne [143]. Procesy te są związane z obecnością w badanym materiale ceramicznym elektronów i ruchliwych ładunków w niskich temperaturach oraz defektów w zakresie wysokich temperatur [144].

W tym miejscu warto również podkreślić, że punkty pomiarowe charakterystyk $\log Z'(\log f)$ oraz $\log Z''(\log f)$ układają się w gładkie krzywe, co świadczy o dobrej jakości danych pomiarowych. Jednak pełna weryfikacja spójności uzyskanych wyników jest możliwa dopiero przy użyciu oprogramowania pod nazwą K-K test V1.01 [122,123,125]. Działanie tego programu opiera się na zależnościach Kramersa-Kroninga, które opisują związek pomiędzy częścią rzeczywistą i urojoną impedancji. Otóż częstotliwościową zależność części rzeczywistej impedancji Z' można wyznaczyć w oparciu o znajomość częstotliwościowej zależności części urojonej Z'' (39):

$$Z_{re}(\omega) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_m(x) - \omega Z_m(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (39)$$

gdzie (40):

$$R_{\infty} = Z_{re}(\infty) \quad (40)$$

i odwrotnie: częstotliwościową zależność części urojonej impedancji Z'' można wyznaczyć w oparciu o znajomość częstotliwościowej zależności części rzeczywistej Z' [145,146] (41):

$$Z_{im}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (41)$$

Wyznaczone wartości porównuje się z danymi eksperymentalnymi poprzez obliczenie odpowiednich residuów (42,43):

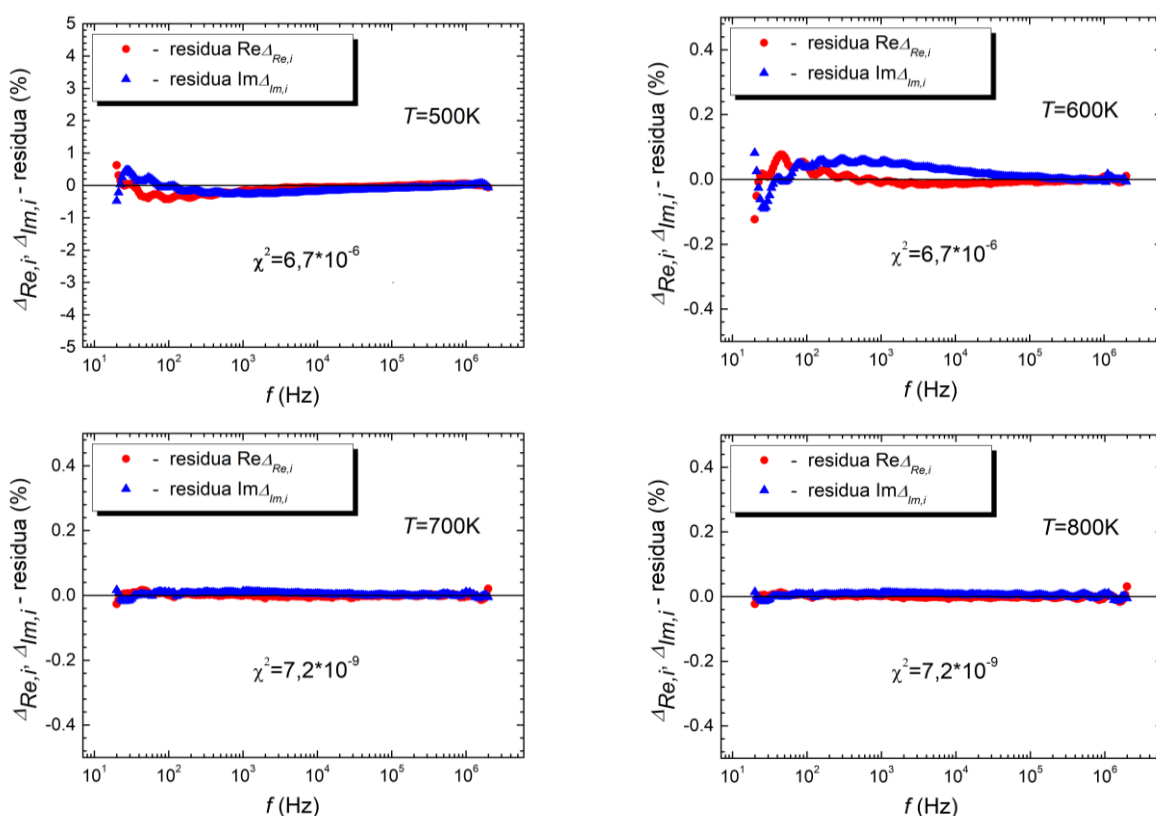
$$\Delta_{re,i} = \frac{Z_{re,i} - Z_{re}(\omega_i)}{|Z(\omega_i)|} \quad (42)$$

$$\Delta_{im,i} = \frac{Z_{im,i} - Z_{im}(\omega_i)}{|Z(\omega_i)|} \quad (43)$$

gdzie:

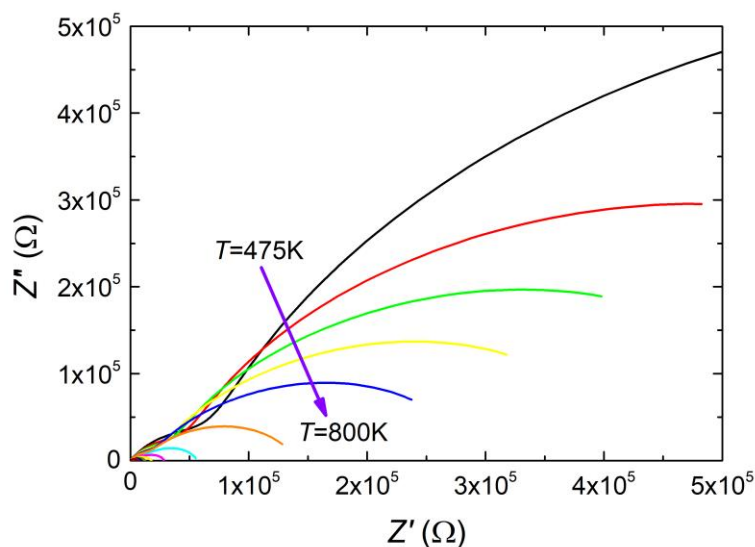
$Z_{re,i}$ oraz $Z_{im,i}$ - odpowiednio część rzeczywista i urojona i-tej danej (przy i-tej pulsacji ω_i),
 $Z_{re}(\omega_i)$ oraz $Z_{im}(\omega_i)$ - odpowiednio część rzeczywista i urojona funkcji modelującej dla ω_i ,
 $|Z(\omega_i)|$ - długość wektora funkcji modelującej [146].

Gdy wartość residuów nie przekracza 5%, uzyskane wyniki można uznać za spójne [147]. Obliczenia zostały przeprowadzone dla wszystkich prezentowanych w niniejszym rozdziale wyników badań spektroskopii impedancyjnej, a wartości wspomnianych residuów w żadnym pomiarze nie przekroczyły 3%. Przykładowe zależności omawianych residuów w funkcji częstotliwości są przedstawione na rysunku 62.



Rys.62. Zależność częstotliwościowa residuów części rzeczywistej i urojonej impedancji ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ zmierzone w wybranych temperaturach

Bardzo dobra spójność uzyskanych danych pozwoliła na podjęcie dalszych kroków w procedurze określania mechanizmu przewodnictwa występującego w badanym materiale. W tym celu sporządzono wykres Nyquista, czyli zależności części urojonej impedancji od jej części rzeczywistej (rysunek 63).



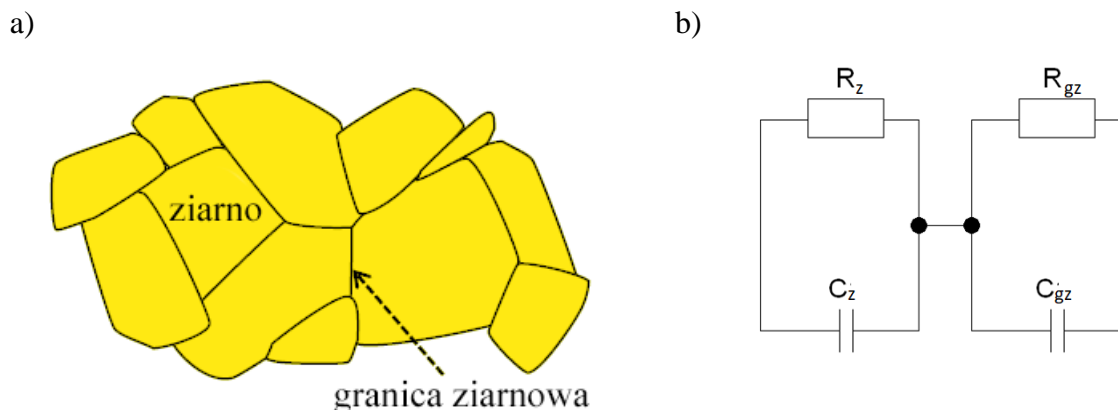
Rys.63. Wykres Nyquista dla niedomieszkowanej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ wykonany w kilku wybranych temperaturach z zakresu $T = (475-800)\text{K}$

W idealnym materiale ceramicznym wykres Nyquista składa się najczęściej z dwóch półkoli [148]. Mniejsze z półkoli można przypisać odpowiedzi impedancyjnej ziaren, natomiast większe jest konsekwencją obecności swobodnego ładunku przestrzennego gromadzącego się w granicach ziaren i indukującej się polaryzacji [149,150].

Kształt łuków związanych z ziarnami i granicami ziarnowymi jednoznacznie wskazuje na rodzaj mechanizmu relaksacyjnego występującego w ziarnach i granicach ziarnowych. I tak, każdy idealny łuk półkolisty ze środkiem na osi Z' wskazuje na obecność pojedynczego procesu relaksacji opisanego pojedynczym jednym czasem relaksacji. Dodatkowo w przypadku ziaren idealne półkole związane z ziarnami wskazuje na ich jednorodność [150]. W przypadku wykresów Nyquista prezentowanych w niniejszej pracy, oba łuki nie są doskonałymi półkolami, co wskazuje na wystąpienie w nich kilku procesów relaksacyjnych i związanym z tym faktem rozkładu czasów relaksacji. Ponadto, półkola są spłaszczone, co jest związane z wystąpieniem dużej niejednorodności ziaren, potwierdzonym badaniami SEM (mniejsze łuki) oraz procesami dyfuzji ładunków zachodzącymi w granicach ziarnowych (większy łuk).

Kolejnym etapem w analizie wyników spektroskopii impedancyjnej jest wybór zastępczego układu elektrycznego. Kształt zależności Nyquista znacznie ułatwił to zadanie. Powszechnie wiadomo, że tego typu zależność opisywana jest elektrycznym układem

zastępczym składającym się z podwójnego elementu Voigta (rysunek 64), którego człony RC odpowiadają dwóm obszarom, mianowicie wnętrzu ziaren oraz ich granicom [151].



Rys.64. Schemat (a) polikrystalicznego materiału ceramicznego wraz z (b) elektrycznym układem równoważnym [152]

Jednak ten układ sprawdza się tylko w wypadku, gdy środki półokręgów położone są na osi Z' , a same półokręgi nie są zdeformowane. Kształt charakterystyk prezentowanych na rysunku 63 jednoznacznie wskazuje, że w przypadku omawianej ceramiki mamy do czynienia z zachowaniem odbiegającym od modelu Dabey'a. Dlatego w miejsce kondensatorów, do układu zostały wprowadzone elementy stałofazowe CPE (Constant Phase Element) [153] (rysunek 65). Ten element jest często wykorzystywany w analizie odpowiedzi elektrycznej ciał stałych, w szczególności w przypadkach, kiedy wykresy Nyquista nie przedstawiają pełnych półkoli, a jedynie łuki okręgów z obniżonymi środkami (względem osi odciętych). Admitancja elementu CPE zdefiniowana jest w następujący sposób (44):

$$Y(\omega) = C_{\alpha}(j\omega)^{\alpha} \quad (44)$$

gdzie:

C_{α} – parametr CPE,

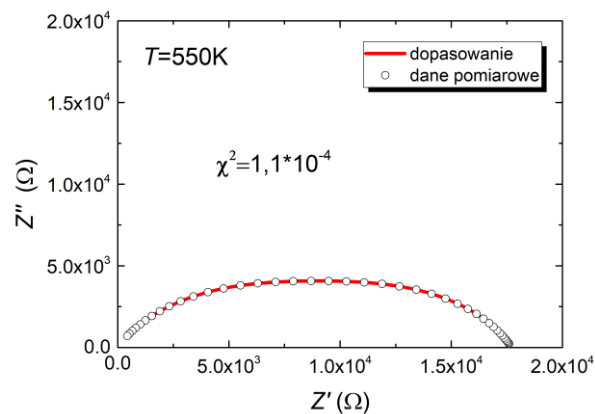
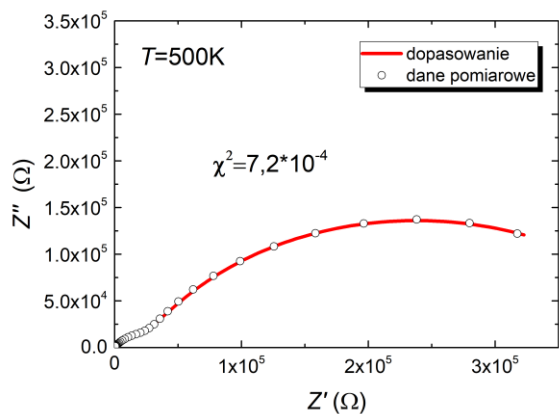
α – wykładnik stałej fazy,

ω – częstość kołowa,

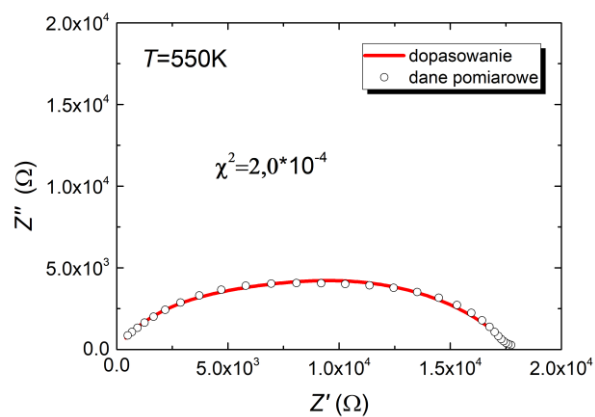
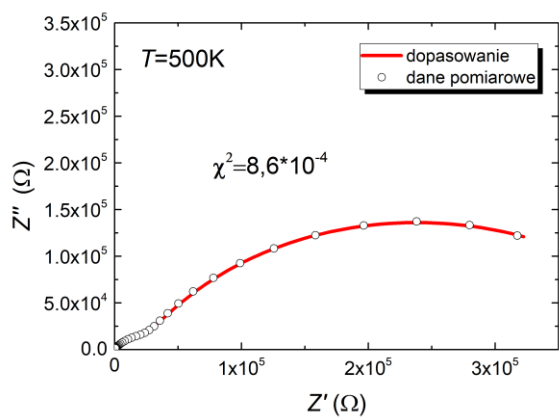
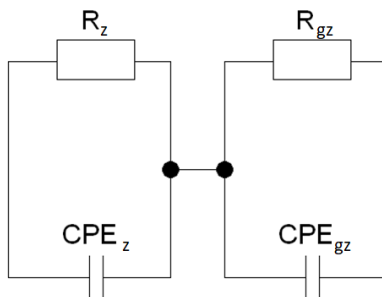
C_{α} i α są stałymi.

Dla $\alpha = 1$ element CPE jest zwykłym kondensatorem, dla $\alpha = 0$ jest rezystorem, natomiast dla $\alpha = -1$ CPE symbolizuje idealny element indukcyjny [154,155]. Element CPE stosuje się

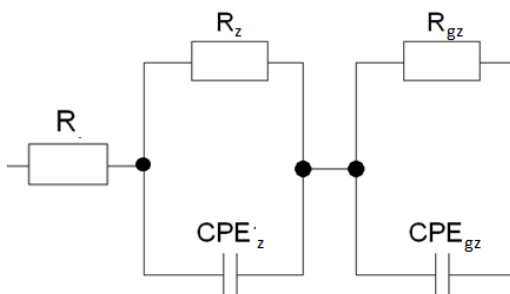
powszechnie w układach opisujących właściwości elektryczne materiałów ceramicznych [156,157,158,159,124].

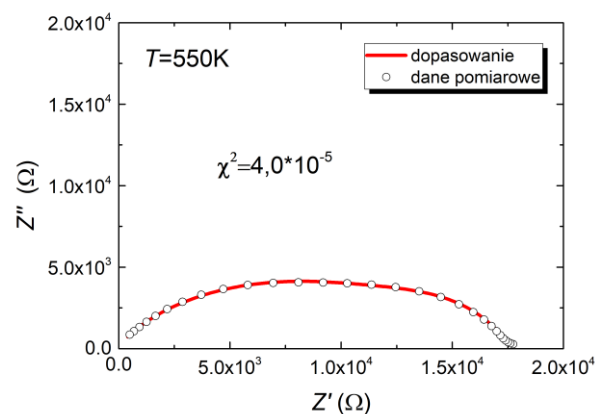
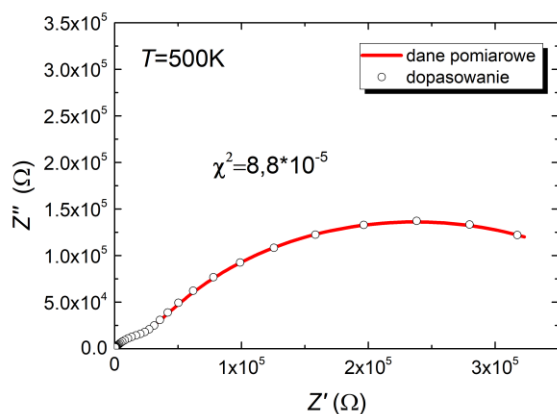


a)

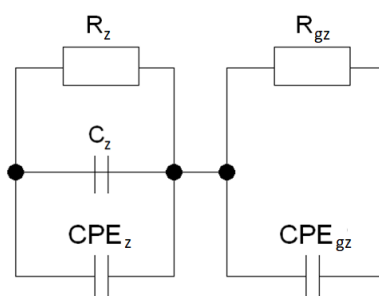


b)





c)



Rys.65. Zastosowane modele obwodów równoważnych opisujących zjawiska przewodnictwa elementów struktury ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$

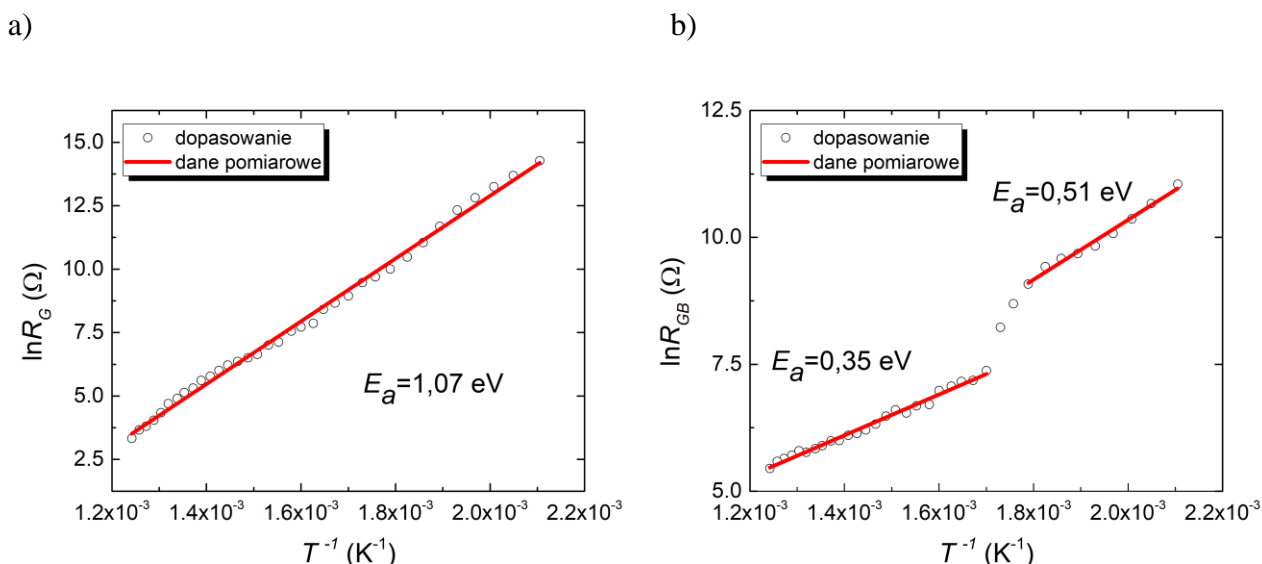
Dla tak dobranego układu przeprowadzono dopasowanie, jednak uzyskane wyniki znacznie odbiegały od oczekiwanych. Między innymi nie do przyjęcia była duża wartość parametru χ^2 . Przykład takiego dopasowania zaprezentowano na rysunku 65(a). Po analizie dostępnej literatury, podjęto próbę modyfikacji zaproponowanego układu poprzez dopięcie do podwójnego układu RCPE szeregowo opornika, tak jak zaproponowali to autorzy pracy [153]. Ten dodatkowy rezystor był dodawany w celu uwzględnienia przecięcia się pierwszego półkola z osią Z' przy wysokich częstotliwościach. Jednak i to działanie nie przyniosło pożądanych rezultatów (rysunek 65(b)). Znacznie lepiej sprawdziło się wstawienie do pierwszego układu RCPE dodatkowej pojemności (rysunek 65(c)). Ta drobna zmiana poskutkowała obniżeniem wartości parametru χ^2 , co zdecydowało o użyciu tego do dalszej analizy wyników impedancyjnych. W oparciu o omawiany układ i wyniki spektroskopii impedancyjnej wyznaczono pojemności i opór ziaren oraz granic ziarnowych w temperaturach zakresu $T = (475-800)K$. W tabeli 9 przedstawiono przykładowe wartości parametrów elektrycznego układu równoważnego w dwóch wybranych temperaturach.

Tabela 9. Parametry elementów składowych zastosowanego równoważnego obwodu elektrycznego dla odpowiedzi impedancyjnej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ w temperaturach $T = 750\text{K}$ i $T = 550\text{K}$

Element	Parametr	Temperatura [K]	
		$T = 750\text{K}$	$T = 550\text{K}$
R_z	Wartość [Ω]	109,8	16502
	Błąd względny [Ω]	12,756	2606,2
	Błąd bezwzględny [%]	11,617	15,793
CPE-T	Wartość [F]	$1,359 \cdot 10^{-9}$	$8,638 \cdot 10^{-8}$
	Błąd względny [F]	$1,3565 \cdot 10^{-10}$	$5,93 \cdot 10^{-9}$
	Błąd bezwzględny [%]	9,9816	6,87
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,99792	0,70694
	Błąd względny [a.u.]	0,01553	0,069408
	Błąd bezwzględny [%]	1,5562	9,81
C	Wartość [F]	$2,366 \cdot 10^{-13}$	$2,583 \cdot 10^{-9}$
	Błąd względny [F]	$6,44 \cdot 10^{-14}$	$2,671 \cdot 10^{-10}$
	Błąd bezwzględny [%]	27,22	10,34
R_{gz}	Wartość [Ω]	318,9	12386
	Błąd względny [Ω]	12,777	2691,7
	Błąd bezwzględny [%]	4,0066	21,732
CPE-T	Wartość [F]	$4,139 \cdot 10^{-9}$	$1,8187 \cdot 10^{-8}$
	Błąd względny [F]	$2,0714 \cdot 10^{-10}$	$3,5185 \cdot 10^{-9}$
	Błąd bezwzględny [%]	5,00	19,346
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,79631	0,67963
	Błąd względny [a.u.]	0,0028155	0,026083
	Błąd bezwzględny [%]	0,3535	3,8378
	χ^2	$2,51 \cdot 10^{-6}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$

Zgodnie z oczekiwaniami pojemność ziaren jest większa od pojemności granic ziarnowych. Podobną zależność można zauważyć w przypadku oporu, co jest związane z obecnością w granicach ziarnowych znacznych ilości ładunku przestrzennego wpływającego na obniżenie ich oporności. Różnice w opornościach ziaren i granic ziarnowych pogłębiają się wraz

z obniżaniem temperatury. Na podstawie uzyskanych wartości oporów ziaren i granic ziarnowych wyznaczono zależności $\ln R_G(\frac{1}{T})$ oraz $\ln R_{GB}(\frac{1}{T})$ (rysunek 66).



Rys.66. Zależność logarytmu naturalnego z wartości (a) oporności ziaren R_G i (b) granic ziarnowych R_{GB} otrzymanych z analizy spektrów imedancyjnych w funkcji odwrotności temperatury dla ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$

Charakterystyka $\ln R_G(\frac{1}{T})$ ma liniowy charakter, co wskazuje na aktywacyjną formę procesów przewodnictwa w nich zachodzącą. Zastosowanie powszechnie znanej zależności Arrheniusa (45):

$$R = R_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (45)$$

gdzie:

R – stała szybkość reakcji (stała szybkości),

R_0 – czynnik pre-eksponencjalny (stała częstotliwości),

E_a – energia aktywacji,

k – stała Boltzmana,

T – temperatura [K],

pozwoлиło wyznaczyć energię aktywacji przewodnictwa w ziarnach, która jest równa $E_a = 1,07\text{ eV}$. Zależność $\ln R_{GB}(\frac{1}{T})$ ma bardziej złożony charakter, mianowicie można ją opisać dwoma półprostymi o różnych współczynnikach kierunkowych, co wskazuje na obecność dwóch procesów przewodnictwa charakteryzujących się różnymi energiami aktywacji. Ponieważ obie

energie aktywacji procesów przewodnictwa w granicach ziarnowych są znacznie mniejsze od energii aktywacji dla ziaren, można przypuszczać, że obszarami w głównej mierze odpowiedzialnymi za procesy przewodnictwa są granice ziarnowe, rezerwuary ładunku przestrzennego. Ładunek ten jest kluczowy dla przewodzenia w obszarze niskich temperatur, w którym rządzą jego krótkozasięgowe przeskoki oraz w obszarze wysokich temperatur, w którym mamy do czynienia z przewodzeniem ładunku o dużym zasięgu [160].

Kończąc analizę wyników spektroskopii impedancyjnej należy poświęcić nieco uwagi częstotliwościowej zależności przewodności właściwej. Przewodność tą (σ_{AC}) można wyznaczyć bezpośrednio z części rzeczywistej i urojonej impedancji posługując się niniejszym wzorem (46):

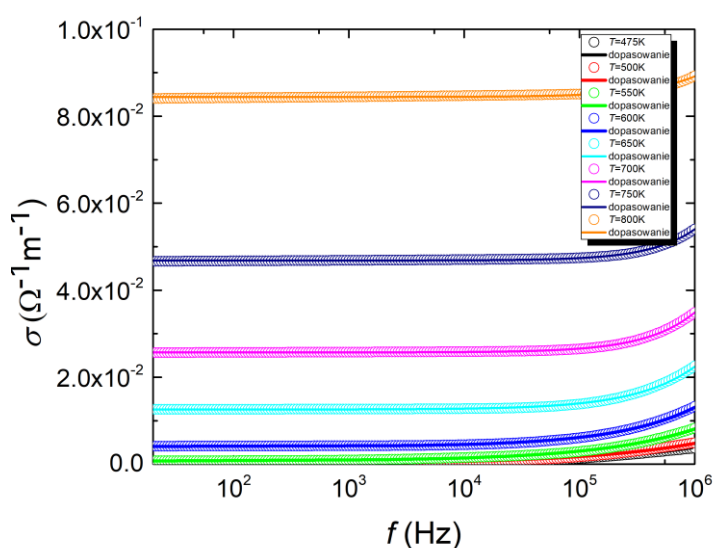
$$\sigma_{AC} = \frac{d}{S} \cdot \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (46)$$

gdzie:

d – grubość próbki,

S –powierzchnia elektrod.

Przykłady otrzymanych w ten sposób charakterystyk przewodnictwa elektrycznego w funkcji częstotliwości, zmierzonych w wybranych temperaturach z przedziału $T = (475-800)K$, zostały zaprezentowane na kolejnym rysunku (rysunek 67).



Rys.67. Zależność częstotliwościowa przewodności właściwej ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$

Na zaprezentowanych zależnościach można wyróżnić dwa obszary. Pierwszy z nich obejmuje zakres niskich częstotliwości. To obszar, w którym dominuje przewodnictwo stałoprądowe związane z przemieszczaniem się nośników ładunku, a zależność dyspersyjna jest niemal zerowa. Tendencja ta zmienia się począwszy od pewnej częstotliwości, zwanej w literaturze częstotliwością hoppingową. Powyżej tej częstotliwości w materiale dochodzi do głosu przewodnictwo zmiennoprądowe, za które odpowiedzialny jest tzw. hoppingowy mechanizm przewodzenia. Mechanizm ten polega na przeskokach ładunków pomiędzy minimami przestrzennie zmieniającego się potencjału sieci krystalicznej. Ten mechanizm prowadzi nie tylko do wzrostu przewodnictwa, ale wywołuje także silne efekty relaksacyjne [161]. Na podstawie badań zaprezentowanych w pracy [162] efekt ten można między innymi przypisać przeskokom polaronów pomiędzy jonami żelaza o niższej walencyjności (Fe^{2+}) a jonami żelaza znajdującymi się na wyższym stopniu utlenienia (Fe^{3+}).

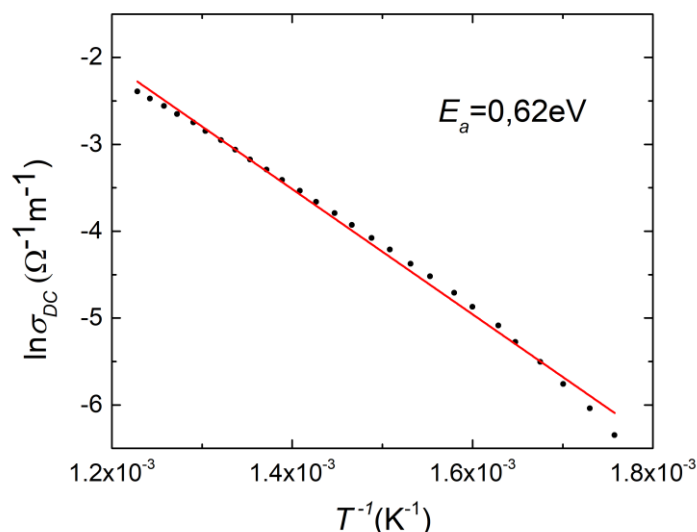
Kształt zależności $\sigma(f)$ sugeruje możliwość opisanie jej wykładniczym prawem Jonschera (47) [143]:

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad (47)$$

gdzie σ_{DC} opisuje wkład stałoprądowy, a iloczyn $A\omega^n$ odnosi się do przewodnictwa zmiennoprądowego, przy czym A jest parametrem zależnym od temperatury i związanym z polaryzowalnością materiału. Wykładnik potęgi n reprezentuje oddziaływanie pomiędzy nośnikami prądu a siecią krystaliczną i przyjmuje wartości z przedziału od 0 do 1. Kształt temperaturowej zależności wykładnika n pozwala wnioskować o mechanizmie przewodnictwa elektrycznego w danym materiale. Gdy wartość wykładnika oscyluje wokół 0,8 i jest praktycznie niezależna temperaturowo – to mechanizm przewodnictwa jest wyjaśniony przez model QMT (z ang. Quantum Mechanical Tunneling model) [163]. W przypadku gdy wykładnik n zależy zarówno od częstotliwości i temperatury, a ponadto wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza swoją wartość w sposób ciągły lub wykazuje minimum w określonej temperaturze i następnie zaczyna rosnąć, to przewodnictwo elektryczne materiału można opisać za pomocą modelu OLPT (z ang. Overlapping Large – Polaron Tunneling) [164,165,166,167]. Model NSPT (Non-overlapping small polaron) zakłada stały wzrost wykładnika n wraz ze wzrostem temperatury [165], a model CBH (the correlated barrier hopping) postuluje monotoniczne obniżanie wartości wykładnika n wraz z temperaturą [166].

Próba dopasowania prawa Jonschera do danych eksperymentalnych przedstawionych na rysunku 67 zakończyła się sukcesem. Wyznaczono temperaturową zależność przewodnictwa

stałoprądowego, jak i wykładnika n . Temperaturowa charakterystyka σ_{DC} została zaprezentowana na rysunku 68 w formie zależności $\ln_{DC}(\frac{1}{T})$.

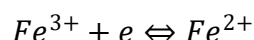


Rys.68. Zależność przewodnictwa stałoprądowego wyznaczonego w oparciu o prawo Jonschera od odwrotności temperatury ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$

Wartość σ_{DC} wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, a liniowy charakter wspomnianej zależności wskazuje na aktywacyjną naturę procesów przewodnictwa. W oparciu o zależność Arrheniusa wyznaczono energię aktywacji tego procesu, która wynosi $E_a = 0,62 eV$ [167]. Wartość ta wskazuje na duży wpływ na przewodnictwo stałoprądowe podwójnie zjonizowanych wakansji tlenowych powstałych podczas procesu technologicznego. W tym czasie w materiale zachodzi następująca reakcja (48):

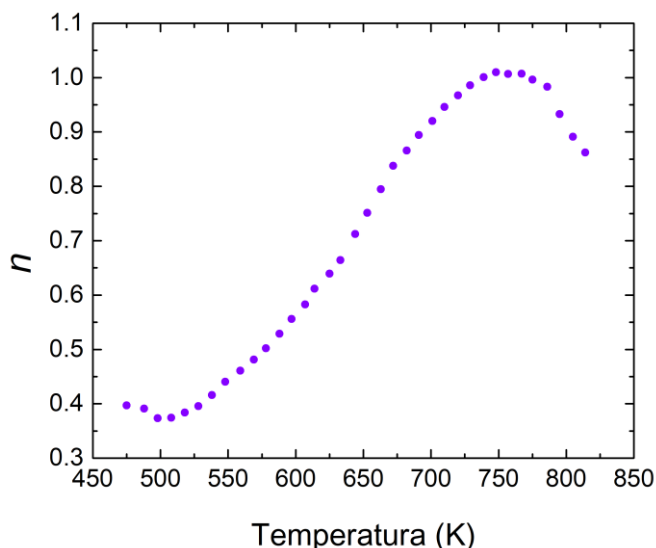


gdzie Fe'_{Fe} oznacza jon Fe^{2+} [168]. W niskich temperaturach elektrony przewodnictwa pochodzące z podwójnie zjonizowanych wakansji tlenowych nie wykazują znaczącej ruchliwości i nie dają dużego wkładu w przewodnictwo. Sytuacja zmienia się diametralnie w wysokich temperaturach, kiedy to wspomniane nośniki prądu aktywują się i biorą udział w przeskokach pomiędzy sąsiadującymi jonami żelaza Fe^{2+} , a jonami żelaza na wyższym poziomie utlenienia – Fe^{3+} [168,169]:



Takie przeskoki są kwintesencją hoppingowego przewodnictwa.

Kończąc analizę wyników impedancyjnych należy jeszcze wspomnieć o wykładniku n w prawie Jonschera. Jego zależność temperaturowa jest pokazana na rysunku 69.



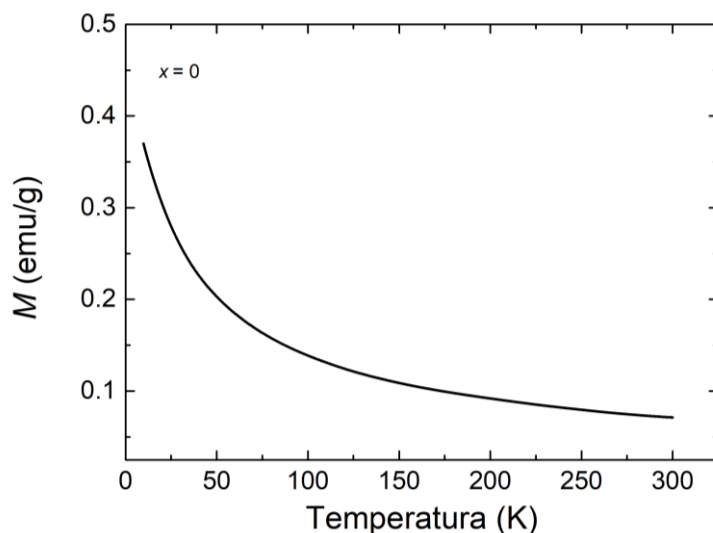
Rys.69. Temperaturowa zależność wykładnika n z prawa Jonschera

Wartość wykładnika n początkowo nieznacznie maleje, by od temperatury około $T = 525\text{K}$ zacząć rosnąć osiągając maksimum w temperaturze około $T = 760\text{K}$.

7.2.2 Właściwości magnetyczne

Jak już wspomniano w części literaturowej niniejszej pracy ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ należy do grupy materiałów multiferroicznych, które zawierają dwa sprzężone ze sobą podsystemy - elektryczny i magnetyczny. Właściwości elektryczne tego materiału zostały omówione w poprzednim podrozdziale (7.1 oraz 7.2.1), teraz przyszła kolej na omówienie właściwości magnetycznych.

Badania właściwości magnetycznych ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ rozpoczęto od pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury w procesie chłodzenia począwszy od temperatury pokojowej aż do $T = 10\text{K}$ w polu pomiarowym o natężeniu $H = 10\text{kOe}$. Pomiary były przeprowadzane z wykorzystaniem zestawu pomiarowego PPMS z przystawką VSM. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 70.

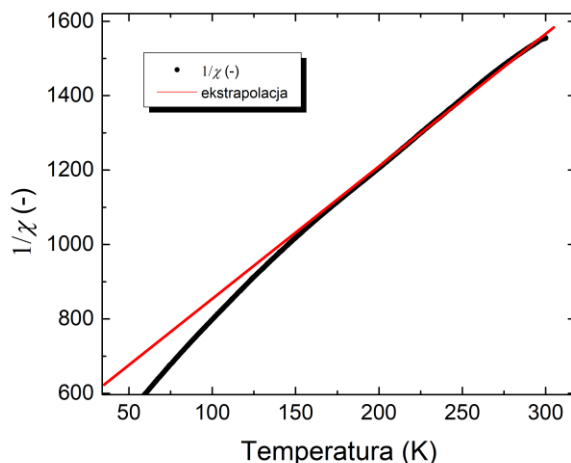


Rys.70. Temperaturowa charakterystyka namagnesowania ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ zmierzona w polu magnetycznym o natężeniu $H = 10\text{kOe}$

Przebieg prezentowanej na rysunku 70 krzywej jest charakterystyczny dla materiałów paramagnetycznych [84]. W oparciu o zaprezentowane dane pomiarowe oraz zależność (49):

$$\chi = \frac{Mm_{próbkki}}{H} \quad (49)$$

wyznaczono podatność magnetyczną i wykreślono jej charakterystykę temperaturową ($\chi^{-1}(T)$) – rysunek 71.



Rys.71. Zależność temperaturowa odwrotności podatności ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$

W zakresie temperatur $T = (150-300)\text{K}$ omawiana zależność wykazuje liniowy charakter, natomiast poniżej temperatury $T = 150\text{K}$ zauważalne jest znaczne odstępstwo od liniowości. Podobny kształt zależności $\chi^{-1}(T)$ prezentowali autorzy pracy [75]. Liniowy charakter zależności w przedziale wyższych temperatur pozwala wnioskować, że spełnione jest w nim

prawo Curie. Aproksymacja uzyskanej charakterystyki funkcją liniową pozwoliła wyznaczyć wartość stałej Curie, która wynosi $C = 0,266\text{K}$.

Podejmując dalszą analizę wyników wyobraźmy sobie naszą próbkę jako ośrodek zawierający N atomów na jednostkę objętości, z których każdy ma moment magnetyczny μ . Namagnesowanie takiego ośrodka jest wynikiem uporządkowania orientacji momentów magnetycznych w przyłożonym zewnętrznym polu magnetycznym. Oczywiście jest, że drgania cieplne przeciwdziałają temu procesowi. Energia oddziaływania pojedynczego momentu magnetycznego z przyłożonym zewnętrznym polem magnetycznym wyraża się wzorem (50):

$$U = -\mu H \quad (50)$$

gdzie H jest natężeniem zewnętrznego pola magnetycznego.

Gdy materiał jest w równowadze termodynamicznej namagnesowanie możemy przedstawić przy pomocy równania Langevina (51) [170]:

$$M = N\mu L(x) \quad (51)$$

gdzie (52):

$$x = \frac{\mu H}{k_B T} \quad (52)$$

a funkcja Langevina ma postać (53):

$$L(x) = \operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x} \quad (53)$$

Dla elektronu $\mu \approx 10^{-20} \frac{\text{erg}}{\text{Gs}}$. W temperaturze pokojowej i polu rzędu 10^4Gs mamy (54):

$$x = \frac{\mu H}{k_B T} = 2 \cdot 10^{-3} \ll 1 \quad (54)$$

W takiej sytuacji funkcję Langevina możemy aproksymować zależnością (55):

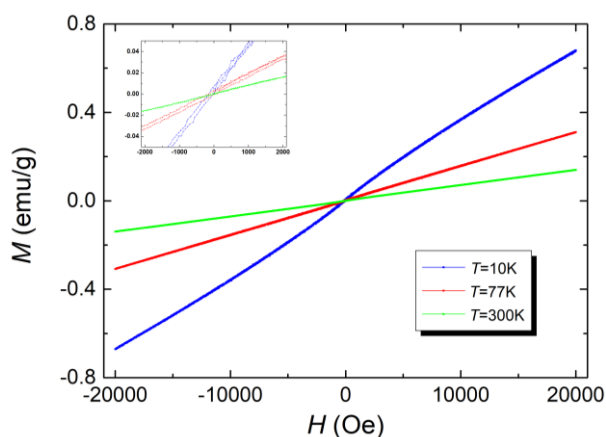
$$L(x) \cong \frac{x}{3} \quad (55)$$

Zatem (56):

$$M \cong \frac{\mu_0 N \mu^2 H}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (56)$$

Posługując się powyższą zależnością i znając wartość stałej Curie można wyznaczyć % molowy jonów magnetycznych. Okazuje się że 3,7% mol wszystkich jonów żelaza bierze udział w procesach magnetycznych zachodzących w badanym materiale. Dodatkowo analizując przebieg linii dopasowującej zależność $\chi^{-1}(T)$ do danych eksperymentalnych w zakresie temperatur $T = (150-300)K$ można zauważyć, że jej ekstrapolacja w kierunku niższych temperatur daje ujemną wartość przecięcia z osią temperatury. Takie zachowanie wskazuje na antyferromagnetyczną naturę materiału, co zgodnie twierdzą autorzy następujących prac [75,82,171].

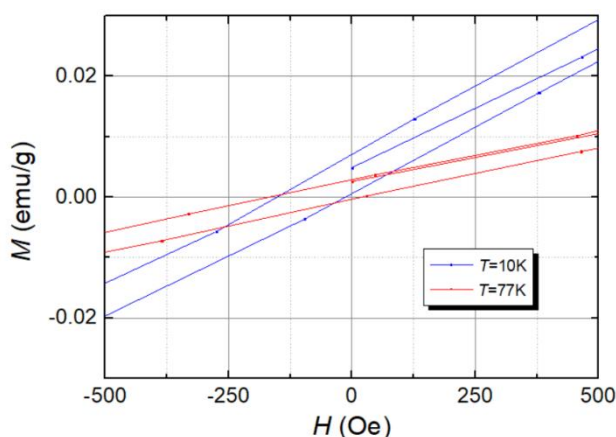
W kolejnym etapie badań własności magnetycznych materiału bazowego wykonano pomiar namagnesowania M w funkcji przyłożonego pola magnetycznego o natężeniu z przedziału $H = (-20-20)kOe$. Pomiaru dokonano w trzech wybranych temperaturach $T = 10K$, $T = 77K$ oraz $T = 300K$ wykorzystując ponownie zestaw pomiarowy PPMS z przystawką VSM. Wyniki badań zaprezentowano na rysunku 72.



Rys.72. Zależności namagnesowania w funkcji przyłożonego pola magnetycznego ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ zmierzone w temperaturach $T = \{10, 77, 300\}K$

Analiza zaprezentowanych charakterystyk ujawnia, że w temperaturze $T = 300K$ ceramika $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ praktycznie nie posiada pętli histerezy, co potwierdza jej paramagnetyczny charakter [172]. W temperaturach niższych od temperatury pokojowej punkty pomiarowe układają się w wąskie pętli, co wskazuje na występowanie w niej słabego porządku magnetycznego.

Dokładnie analizując kształt pętli histerezy w obszarze niskich natężeń zewnętrznego pola magnetycznego $H = (-500-500)\text{Oe}$, zauważono, że nie są one symetryczne względem punktu $(0,0)$ (rysunek 73). Obserwuje się ich przesunięcie wzdłuż kierunku działania zewnętrznego pola magnetycznego.

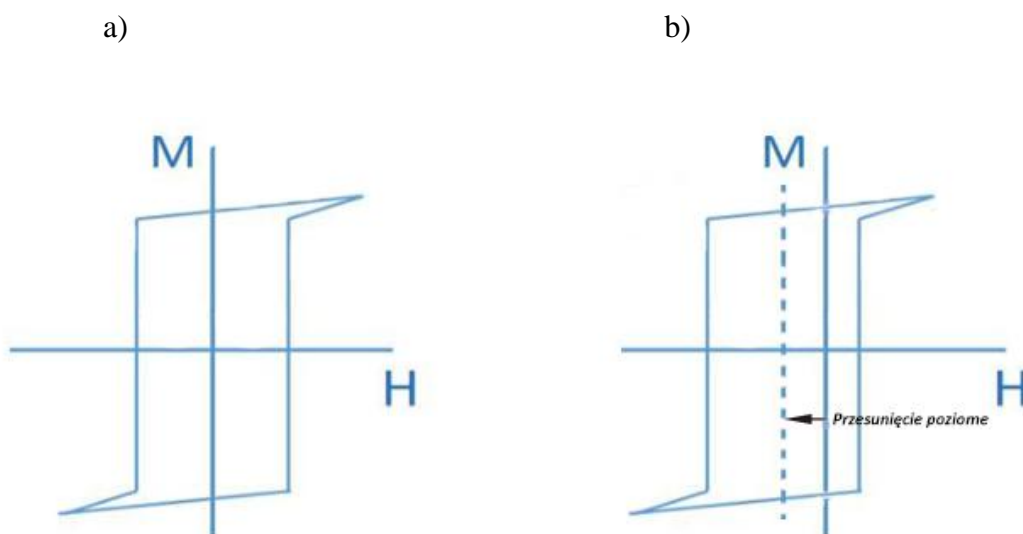


Rys.73. Zależności namagnesowania w funkcji przyłożonego pola magnetycznego ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ zmierzone w temperaturach $T = 10\text{K}$ oraz $T = 77\text{K}$ – prezentacja kształtu charakterystyk w niskich polach

Według autorów pracy [173] jest ono spowodowane sprzężeniem magnetycznym, które występuje w układach posiadających międzywierzchnię pomiędzy fazą ferromagnetyczną (FM) a fazą antyferromagnetyczną (AF). Zjawisko to nosi nazwę jednokierunkowej anizotropii wymiennej (z ang. exchange bias EB) [173] i polega na tym, iż kierunek namagnesowania warstwy ferromagnetycznej jest usztywniony przez sprzężenie z warstwą antyferromagnetyczną [174]. Należy nadmienić, że międzypowierzchniowa anizotropia typu „exchange bias” może również występować na międzywierzchni ferrimagnetyk/ferromagnetyk, ferrimagnetyk/antyferromagnetyk a nawet na międzywierzchni ferromagnetyk/ferromagnetyk [175,176]. Rezultat występowania anizotropii jednokierunkowej indukowanej oddziaływaniami wymiennymi obserwuje się również w szklach spinowych oraz magnetycznych nanocząstkach [177]. Pętla histerezy magnetycznej przesuwa się o wartość pola anizotropii wymiennej H_{ex} , zwanego również polem exchange bias (rysunek 74). Wartość ta wyraża się następującą zależnością (57):

$$H_{ex} = \frac{H_1 + H_2}{2} \quad (57)$$

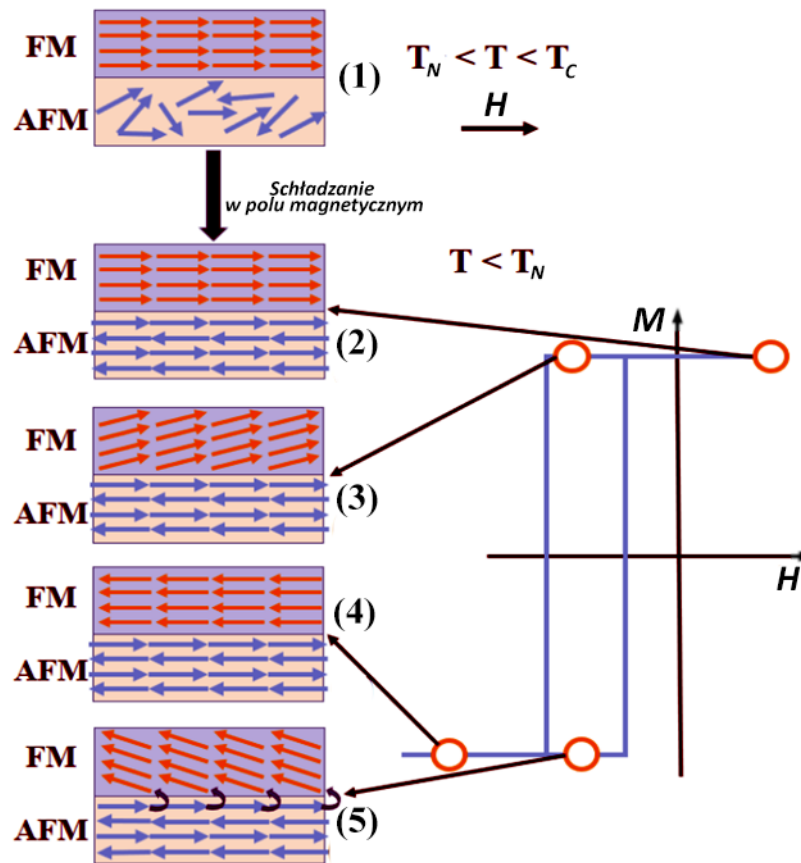
gdzie H_1 i H_2 , takie, że $H_1 < H_2$, są polami pętli histerezy odpowiadającymi zerowemu namagnesowaniu. Wielkość pola anizotropii wymiennej H_{ex} zależy od orientacji fazy ferromagnetycznej FM, a także od orientacji momentów magnetycznych w podsieci antyferromagnetycznej AFM [178].



Rys.74. Pętla histerezy magnetycznej (a) materiału ferromagnetycznego oraz (b) układu ferromagnetyk (F)/antyferromagnetyk (AF) [179]

Przesunięcie pętli histerezy magnetycznej można zaobserwować, gdy badana próbka zostanie umieszczona w zewnętrznym polu magnetycznym, które ma wystarczającą wartość do nasycenia materiału ferromagnetycznego w temperaturze powyżej temperatury Néela T_N antyferromagnetyka oraz w temperaturze poniżej temperatury Curie T_C ferromagnetyka [180]. Temperatura w której wartość $H_{ex}=0$ nazywana jest temperaturą blokowania [181]. Pole exchange bias najczęściej jest ujemne ($H_{ex}<0$). Przesunięcie pętli histerezy ma wtedy kierunek przeciwny do przyłożonego pola podczas ochładzania [174]. Występują również przypadki występowania dodatniego pola $H_{ex}>0$, jednakże są one bardzo rzadkie [182,175].

Rysunek 75 przedstawia zmiany zachodzące na międzywierzchni dwóch faz (FM/AFM) w materiałach wykazujących efekt exchange bias.



Rys.75. Schemat ułożenia spinów dwuwarstwy FM/AFM z wynikową konfiguracją pętli histerezy [179]

Z przyłożonym zewnętrznym polem magnetycznym o natężeniu H w zakresie temperatur pomiędzy temperaturą Néela T_N a temperaturą Curie T_C spiny warstwy ferromagnetycznej układają się z kierunkiem przyłożonego pola, podczas gdy spiny warstwy antyferromagnetycznej pozostają ułożone losowo (punkt 1 na rysunku 75). W temperaturze poniżej temperatury T_N , spiny warstwy antyferromagnetycznej wyrównują się ze spinami warstwy ferromagnetycznej. Dzieje się tak z powodu oddziaływania na granicy faz. Spiny znajdujące się w płaszczyznach dalszych od międzywierzchni układają się w ten sposób, aby wytworzyć zerowe namagnesowanie (punkt 2 na rysunku 75). Gdy wektor natężenia zewnętrznego pola magnetycznego zmienia zwrot, spiny FM zaczynają się obracać, podczas gdy spiny AFM nie zmieniają jeszcze swojej pozycji (punkt 3 na rysunku 75). Dalszy wzrost natężenia zewnętrznego pola magnetycznego, prowadzi to do sytuacji, w której spiny FM, na międzywierzchni, wyrównują się ferromagnetycznie ze spinami AFM (punkt 4 na rysunku 75). Stąd też, mamy do czynienia z anizotropią jednokierunkową. W momencie ponownego przełączenia zwrotu pola magnetycznego na kierunek pierwotny, do obrócenia spinów warstwy ferromagnetycznej potrzeba mniejszej jego wartości w wyniku interakcji z warstwą antyferromagnetyczną (punkt 5

na rysunku 75). W konsekwencji uzyskuje się przesuniętą względem początku układu współrzędnych pętlę histerezy. Na zaistnienie efektu exchange bias, wpływają również inne czynniki mikroskopowe takie jak chropowatość, konfiguracja czy orientacja spinów, przy czym mechanizm tego zjawiska nie został jeszcze dokładnie poznany [179].

Na podstawie otrzymanych wykresów histerez magnetycznych (rysunek 73) omawianej bazowej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ wyznaczono jej podstawowe parametry – pole koercji $H_c = \frac{H_1 - H_2}{2}$ oraz pole exchange bias H_{ex} . Wyniki umieszczono w tabeli 10.

Tabela 10. Podstawowe parametry pętli histerezy badanej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$

T = 10K		T = 77K	
H_c[Oe]	H_{ex}[Oe]	H_c[Oe]	H_{ex}[Oe]
-69,57	-82,75	-93,73	-74,25

Ważnych informacji dostarcza również pierwotna krzywa namagnesowania, jednak żeby je uzyskać należy w rozumowaniu wziąć pod uwagę warunek kwantowania przestrzennego całkowitego momentu pędu J i wynikające z tego kwantowanie jego rzutu na kierunek pola magnetycznego, czyli całkowitego momentu magnetycznego μ_J . W takiej sytuacji magnetyczna energia potencjalna będzie miała postać (58):

$$E_m = -\mu_J B_z \cos\theta = -g_J m_J \mu_B B_z \quad (58)$$

a średni moment na jeden atom ($\bar{\mu} = \frac{\int_0^\pi e^{\alpha \cos\theta} \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\alpha \cos\theta} \sin\theta d\theta}$) wyniesie (59):

$$\bar{\mu} = \frac{\sum_{m_J=-J}^J g_J m_J \mu_B e^{\frac{g_J m_J B_z}{k_B T}}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{\frac{g_J m_J \mu_B B_z}{k_B T}}} \quad (59)$$

przy czym całkowanie po dowolnej orientacji (kącie) w teorii klasycznej ($\bar{\mu} = \frac{\int_0^\pi e^{\alpha \cos\theta} \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\alpha \cos\theta} \sin\theta d\theta}$) zastąpione zostało sumowaniem po orientacji dozwolonych przez mechanikę kwantową.

W następstwie otrzymuje się wzór [183] (60):

$$\bar{\mu} = g_J \mu_B J \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} \alpha \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{\alpha}{2J} \right) \right) = g_J \mu_B J B_J(\alpha) \quad (60)$$

gdzie $B_J(\alpha)$ jest funkcją Brillouina zmiennej α .

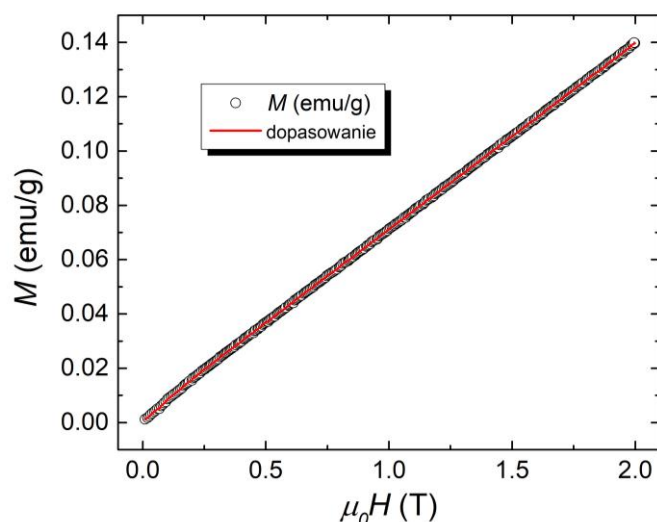
Mnożąc powyższy wzór przez liczbę atomów na jednostkę objętości otrzymujemy (61):

$$M = N g_J J \mu_B \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} \alpha \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{\alpha}{2J} \right) \right) \quad (61)$$

gdzie (62):

$$\alpha = \frac{g_J J \mu_B H}{k_B T} \quad (62)$$

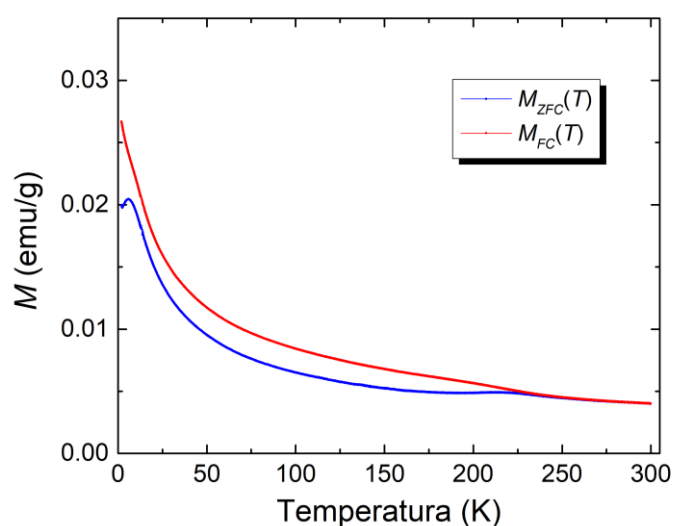
Dopasowując powyższy wzór do krzywej namagnesowania pierwotnego w funkcji pola można ponownie obliczyć liczbę jonów magnetycznych na jednostkę objętości i tym samym uzyskać potwierdzenie wartości tej wielkości wyznaczonej wcześniej z pomiarów temperaturowej zależności podatności magnetycznej. Takie dopasowanie zrobiono dla zależności namagnesowania pierwotnego od przyłożonego pola (rysunek 76).



Rys.76. Zależność namagnesowania pierwotnego od przyłożonego pola wraz z dopasowaniem (czerwona linia na wykresie) zmierzona w temperaturze $T = 300K$

Liczba jonów żelaza biorących udział w zachodzących w próbce zjawiskach magnetycznych wyznaczona na podstawie powyższego dopasowania pokryła się w granicach błędu statystycznego z liczbą jonów wyznaczonych na podstawie znajomości stałej Curie (wzór 56) i wynosi 3,4% mol. Fakt ten świadczy o poprawnie przeprowadzonej skomplikowanej procedurze dopasowywania.

Kończąc omawianie właściwości magnetycznych ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ nie sposób nie wspomnieć o wynikach pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury $M(T)$ w trybie chłodzenia w polu zerowym – ZFC – oraz w trybie chłodzenia z polem ($H = 500\text{Oe}$) – FC. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur $T = (2-300)\text{K}$. Wyniki badań zostały przedstawione na rysunku 77.



Rys.77. Namagnesowanie ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ zmierzone w funkcji temperatury w warunkach ZFC i FC

W przypadku pomiarów w trybie FC należy pamiętać, że na całkowite pole magnetyczne we wnętrzu próbki składa się zewnętrzne pole magnetyczne oraz wewnętrzne pole koercji. Oczywiście wzrost temperatury powoduje zwiększenie ruchów termicznych atomów co prowadzi do zmniejszenia uporządkowania momentów magnetycznych, a co za tym idzie obniżenia wartości namagnesowania [183]. Jest to czynnik istotny, w przypadku gdy natężenie pomiarowego pola magnetycznego jest porównywalne z polem koercji ($H = 500\text{Oe}$ jest znacznie większa niż pole koercji ($|-69,57|\text{Oe}$ dla $T = 10\text{K}$ oraz $|-93,73|\text{Oe}$ dla $T = 77\text{K}$), a więc przeważa „burzący” uporządkowanie wkład pochodzący od drgań cieplnych, dlatego też namagnesowanie maleje wraz ze wzrostem temperatury. Nasilające się wraz ze wzrostem temperatury drgania cieplne przyczyniają się również do obniżenia wartości namagnesowania w przypadku stanu ZFC. Warto również zauważyć, że w wysokich

temperaturach obie omawiane krzywe pokrywają się. Tendencja ta zmienia się jednak począwszy od temperatury $T = 265\text{K}$ - różnice w wartości namagnesowania stają się tym znaczniejsze im niższa jest temperatura.

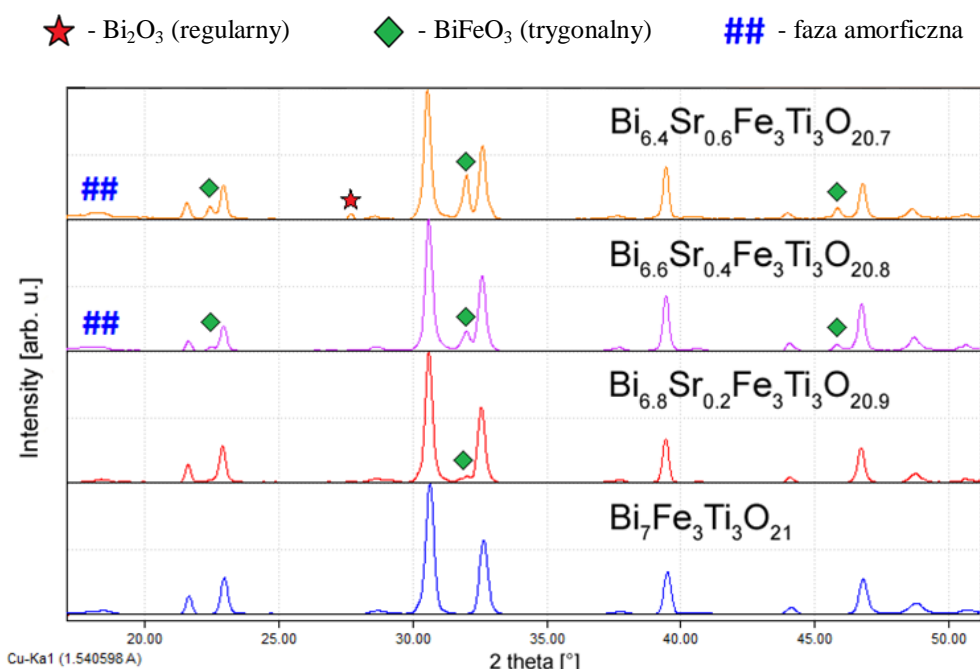
Autorzy pracy [84] zwracają uwagę że omawiane zjawisko znajduje swoje analogie w materiałach wykazujących cechy szkła spinowego. W tych materiałach wielkością charakterystyczną, wyznaczoną na podstawie krzywych namagnesowania zmierzonych w stanach FC i ZFC, jest temperatura bifurkacji T_{bif} , będąca maksymalną temperaturą blokowania, poniżej której układ cząstek wykazuje nieodwracalne zachowanie magnetyczne [184], zazwyczaj odpowiada przejściu materiału magnetycznego w stan szklisty. Część autorów zapożycza tę wielkość do opisu temperatury, począwszy od której krzywe $M(T)$ mierzone w materiałach ceramicznych należących do faz Aurivilliusa w stanie FC i ZFC mają odrębne przebiegi. Tak też postąpili autorzy pracy [172,185]. W ich przypadku temperatura T_{bif} wynosiła 280K, a więc była zbliżona do temperatury wyznaczonej w niniejszej pracy. Dodatkowo na krzywej ZFC odnotowuje się szerokie maksimum $M_{max} [\frac{emu}{g}]$ występujące w temperaturach znacznie niższych niż T_{bif} . Jest to kolejna cecha wskazująca, że w zachowaniu omawianego materiału ceramicznego istnieją pewne analogie do szkieł spinowych [186].

8 WPLYW DOMIESZKI STRONTU NA WŁAŚCIWOŚCI MAGNETOELEKTRYCZNE CERAMIKI $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$

W rozdziale 3 niniejszej dysertacji zostały szczegółowo opisane wyniki badań literaturowych dotyczących wpływu różnego rodzaju domieszek na właściwości ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$. Ogólnie można powiedzieć, że wprowadzenie modyfikatorów homo- jak i heterowalencyjnych do sieci krystalicznej bazowego związku powoduje zmianę ich mikrostruktury i wpływa na całe spektrum ich własności [119,187,188,189,190,191]. Badania przedyskutowane w rozdziale 3 pomogły podjąć decyzje o rodzaju stosowanych modyfikatorów. Pierwszym z nich są jony strontu (Sr^{2+}). Szczegółowe dane dotyczące technologii omawianych ceramik opisano w rozdziale 6, natomiast w niniejszym rozdziale zawarta zostanie analiza wyników badań strukturalnych, mikrostrukturalnych, elektrycznych i magnetycznych otrzymanych materiałów ceramicznych.

8.1 BADANIA RENTGENOWSKIE MATERIAŁÓW MULTIFERROICZNYCH $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ DOMIESZKOWANYCH JONAMI STRONTU

Badania wpływu domieszki strontu na właściwości ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ rozpoczęto od analizy rentgenowskiej otrzymanych materiałów ceramicznych. Metodologia tych badań została szczegółowo opisana w rozdziale 5. Uzyskane dyfraktogramy przedstawiono na rysunku 78. Pierwszym krokiem w analizie zaprezentowanych widm dyfrakcyjnych była identyfikacja fazowa. W związkach domieszkowanych jonami strontu, na dyfraktogramach, oprócz linii dyfrakcyjnych odpowiadających natężeniom i położeniom wzorca z międzynarodowej bazy danych (ICSD/No 155931), zauważono dodatkowe piki dyfrakcyjne, które zidentyfikowano jako odpowiadające następującym związkom Bi_2O_3 , BiFeO_3 oraz fazie amorficznej.



Rys.78. Zestaw dyfraktogramów eksperymentalnych proszków $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0.5x}$ dla $x=(0, 0,2, 0,4, 0,6)$

Oszacowano udział obcych faz w badanym związku i określono go na odpowiednio około 14% w przypadku ceramiki domieszkowanej jonami strontu w ilości $x = 0,2$, około 16% w przypadku $x = 0,4$ oraz około 22 % w przypadku ceramiki zawierającej $x = 0,6$ jonów strontu. Uzyskane materiały nie są więc materiałami jednofazowymi, a udział niepożądanych faz wzrasta wraz ze wzrostem stężenia jonów Sr^{2+} . Przyczyną takiego stanu rzeczy są najprawdopodobniej warunki technologiczne, a więc długość i temperatura syntezy i finalnego spiekania. Najwyraźniej w przypadku materiałów domieszkowanych należało zmodyfikować te czynniki. Ale tu pojawia się dylemat, czy wtedy za zmianę właściwości odpowiadałby modyfikator czy zmiana warunków. Pytanie to jest tym bardziej istotne, że pierwszej części rozdziału 7 została dowiedziona duża „czułość” materiału bazowego na zmianę warunków otrzymywania. Dlatego też podjęto decyzję o kontynuacji badań otrzymanych materiałów, tym bardziej że ich właściwości wydają się niezwykle atrakcyjne z aplikacyjnego punktu widzenia.

W kolejnym etapie analizy wyników badań rentgenowskich, wykorzystując metodę Rietvelda [192], na podstawie otrzymanych widm rentgenowskich, wyznaczono parametry komórki elementarnej (a , b i c) oraz jej objętość (V). Otrzymane wartości parametrów krystalograficznych zestawiono w tabeli 11.

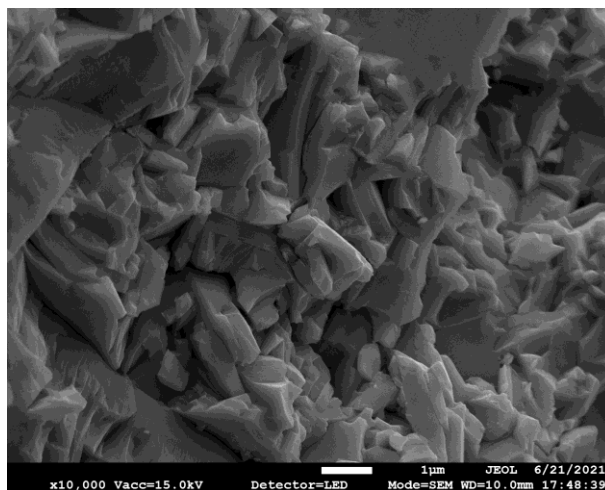
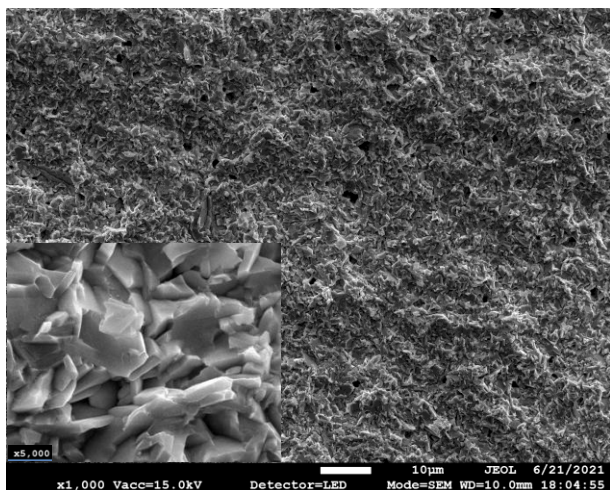
Tabela 11. Stałe sieciowe fazy Aurivilliusa oraz rozmiary krystalitów ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x=(0, 0,2, 0,4, 0,6)$

$x_{\text{Sr}^{2+}}$	Parametry komórki elementarnej [Å]				
	$\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$				
	a	b	c	$V [\text{Å}^3]$	Rozmiar krystalitu [nm]
0,2	5,4941(4)	5,4851(3)	57,358(3)	1728,5(2)	49
0,4	5,4818(4)	5,4937(4)	57,383(3)	1728,1(2)	54
0,6	5,4808(2)	5,5040(4)	57,599(4)	1737,6(2)	46

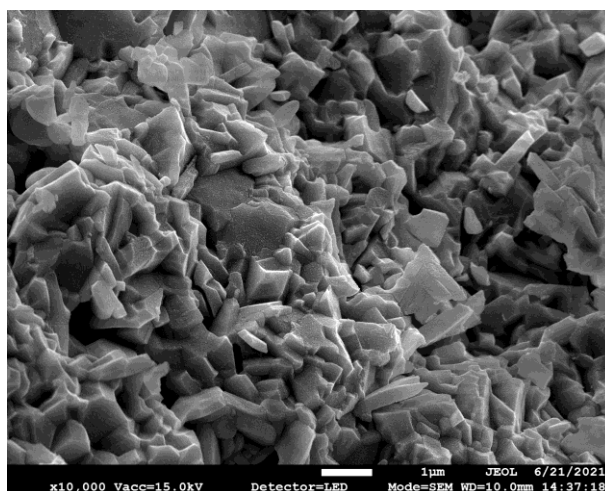
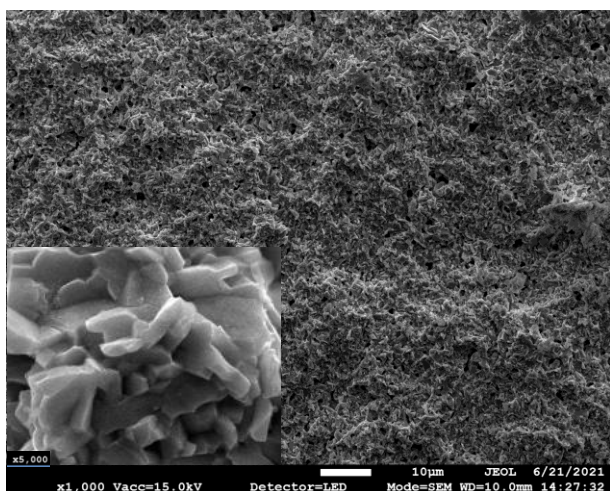
8.2 MIKROSTRUKTURA ORAZ ANALIZA SKŁADU CHEMICZNEGO CERAMIKI $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ DLA $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Skaningowy mikroskop elektronowy posłużył do zbadania struktury ziarnistej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ modyfikowanej heterowalencyjnymi jonami strontu Sr^{2+} (metodyka badań została opisana w rozdziale 5). Badania mikrostrukturalne oraz analizę składu chemicznego przeprowadzono na przełamach próbek. Uzyskane obrazy mikrostruktury przedstawia rysunek 79.

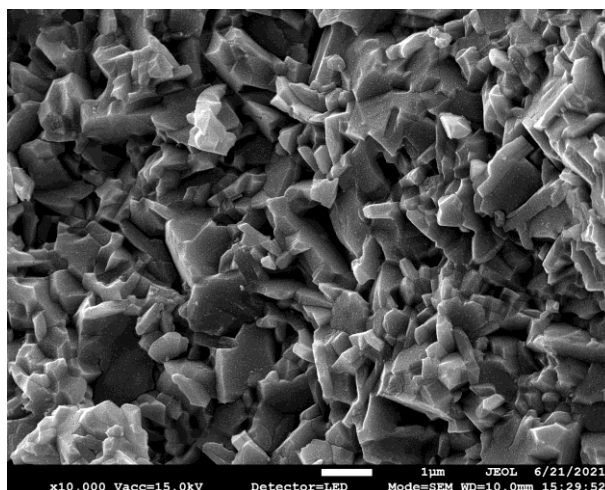
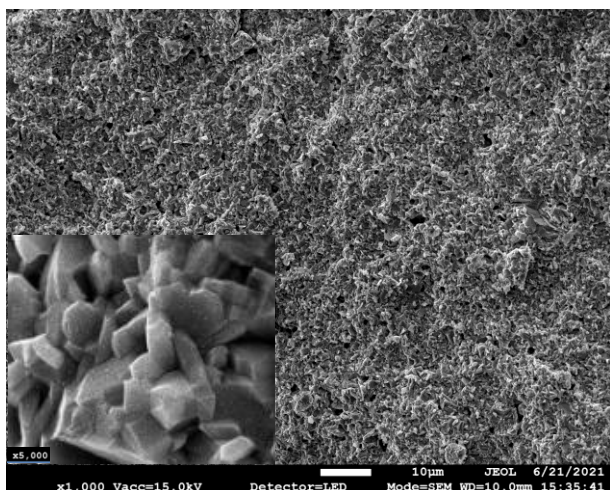
Jak wspomniano w rozdziale 7 niniejszej pracy, mikrostruktura bazowej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ charakteryzuje się płytkowym kształtem ziaren o ostrych krawędziach, typowy dla związków z grupy $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ [75]. Ziarna są przypadkowo zorientowane, a ich rozmiar nie jest homogeniczny. Widoczna jest dominacja większych płytek. Pod wpływem domieszki jonami strontu mikrostruktura badanego materiału ulega zmianie. Dla domieszki $x = 0,2$ wyraźnie zmniejsza się wielkość ziaren oraz udział większych płytek. Ich krawędzie jednakże pozostają ostre. Wraz ze wzrostem domieszki ($x = 0,4$) ziarna osiągają mniejszy rozmiar, a ich krawędzie są mniej ostre. Ziarna nadal zachowały kształt płytek. Wprowadzenie do ceramiki bazowej jeszcze większego stężenia modyfikatora ($x = 0,6$) nie skutkuje znaczącymi zmianami zarówno w kształcie, jak i wielkości ziaren. Ponadto analiza mikroskopowa ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ wskazuje, że podczas przełamywania próbek, pęknięcia występują zarówno na granicach ziaren (pęknięcia międzykrystaliczne) jak i przez ziarna (pęknięcia transkrystaliczne). Dominują pęknięcia międzykrystaliczne.



$\text{Bi}_{6,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{20,9}$ ($x = 0,2$)



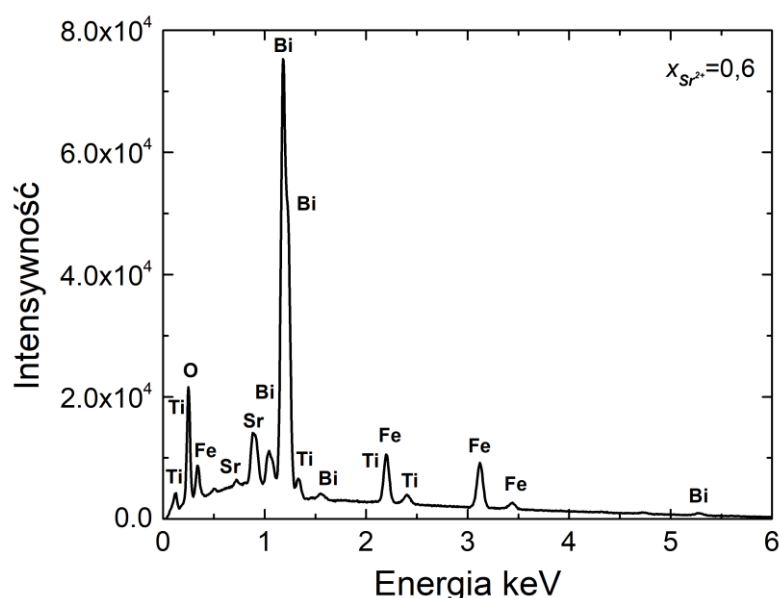
$\text{Bi}_{6,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{20,8}$ ($x = 0,4$)



$\text{Bi}_{6,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{20,7}$ ($x = 0,6$)

Rys.79. Mikrostruktura przełamów materiałów ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$
(Powiększenie $\times 1000$, $\times 5000$ (wstawki), $\times 10000$)

Kolejnym etapem badań omawianych materiałów ceramicznych była analiza jakościowa i ilościowa składu chemicznego metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EDS). Jej wyniki wskazują na jednorodność chemiczną materiałów oraz brak obcych domieszek i zanieczyszczeń. Przykładowe widmo analizy EDS otrzymane dla próbki zawierającej $x = 0,6$ zostało zaprezentowane na rysunku 80.



Rys.80. Mikroanaliza rentgenowska ceramiki $Bi_{6,4}Sr_{0,6}Fe_3Ti_3O_{20,7}$

Celem określenia stopnia zgodności rzeczywistej zawartości pierwiastków w materiale ze stechiometrią teoretyczną dokonano analizy ilościowej składu chemicznego, porównując stechiometryczną zawartość tlenków z zawartością eksperymentalną uzyskaną w mikroanalizie rentgenowskiej – tabela 12. Różnice pomiędzy uzyskanymi wartościami, a stechiometrią teoretyczną są niewielkie i mieszczą się w granicach błędu stosowanej metody. Wyniki wskazują na wysoką jednorodność składu chemicznego uzyskanych związków.

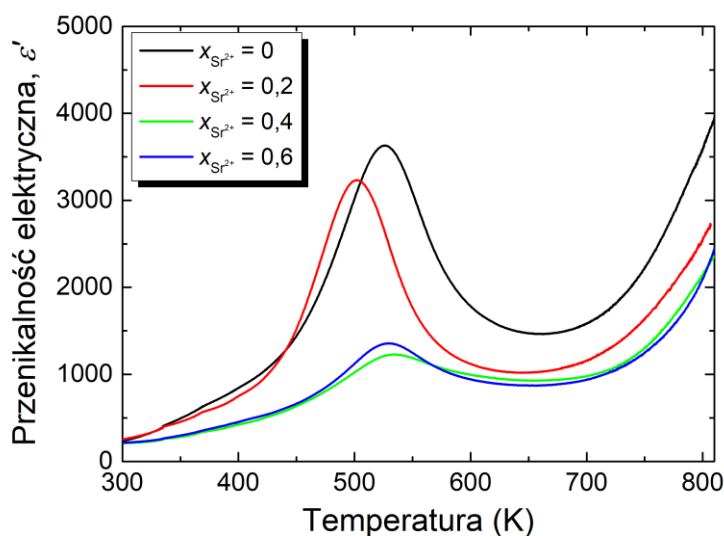
Tabela 12. Teoretyczne i eksperymentalne zawartości procentowe tlenków ceramik $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Zawartość domieszki Sr^{2+}	$Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$			
	Tlenek	Teoretyczna zawartość tlenków (%)	Oznaczona zawartość tlenków z EDS (pow. 1000) (%)	Bezwzględna różnica wartości oznaczonej i teoretycznej (pkt %)
$x = 0,2$	Bi_2O_3	76	78	2
	SrO	1	1	0
	TiO_2	11	10	1
	Fe_2O_3	12	11	1
$x = 0,4$	Bi_2O_3	75	76	1
	SrO	2	2	0
	TiO_2	11	11	0
	Fe_2O_3	12	11	1
$x = 0,6$	Bi_2O_3	73	75	2
	SrO	3	3	0
	TiO_2	12	11	1
	Fe_2O_3	12	11	1

8.3 WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE CERAMIKI $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ DLA $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

8.3.1 Przenikalność elektryczna

Badania dielektryczne przeprowadzono postępując zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 5. Charakterystyki temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej zmierzono w polu pomiarowym o częstotliwościach z zakresu $f = (1-1000)\text{kHz}$ dla czystej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ jak i domieszkowanej jonami strontu $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$. W pierwszym kroku analizie poddano charakterystyki uzyskane dla pola pomiarowego o częstotliwości $f = 1\text{kHz}$. Przebiegi zarejestrowane podczas procesu grzania przedstawia rysunek 81.



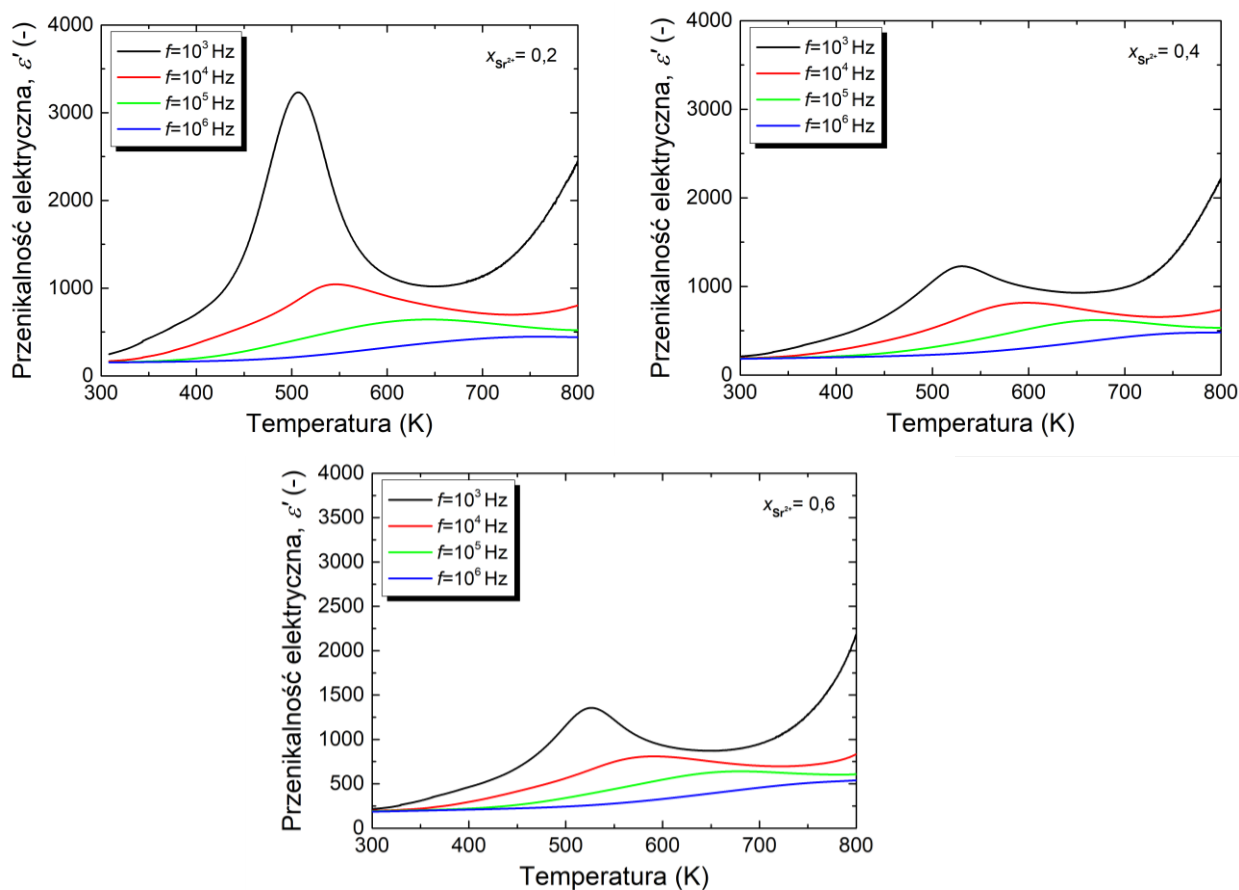
Rys.81. Charakterystyki temperaturowe części rzeczywistej przenikalności elektrycznej zmierzone w materiałach ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 1\text{kHz}$

Na zaprezentowanych charakterystykach widoczne jest maksimum części rzeczywistej przenikalności elektrycznej. Maksimum to, jak wspomniano w rozdziale 3 niniejszej pracy, jest związane z obecnością polaryzacji ładunku przestrzennego [75]. Wprowadzenie domieszki strontu w ilości $x = 0,2$ obniża temperaturę dyskutowanej anomalii oraz jej wartość. Dalszy wzrost stężenia domieszki powoduje ponowne przesunięcie temperatury występowania maksimum (T_{max}) w kierunku wyższych wartości przy jednoczesnym dalszym obniżaniu się wartości maksymalnej przenikalności elektrycznej (ϵ'_{max}) (tabela 13).

Tabela 13. Parametry elektryczne zmierzone dla ceramiki dla ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ (dla $f = 1\text{kHz}$)

$\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$		
x	T_{max} [K]	ϵ'_{max}
0,2	507	3232
0,4	526	1355
0,6	528	1223

Czysta ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ charakteryzuje się silną dyspersją częstotliwościową części rzeczywistej przenikalności elektrycznej, nasuwa się więc pytanie o wpływ zastosowanej domieszki na stopień tej dyspersji. Aby odpowiedzieć na to pytanie przeanalizowano przebiegi temperaturowych charakterystyk części rzeczywistej przenikalności elektrycznej zmierzone w kilku wybranych częstotliwościach pola pomiarowego (rysunek 82).



Rys.82. Zależność temperaturowa rzeczywistej części przenikalności elektrycznej ϵ' ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$ zmierzona w wybranych częstotliwościach pola pomiarowego

Analizując powyższe charakterystyki zauważono, że wspomniana dyspersja w materiałach zawierających domieszkę jest obecna i co więcej nasila się, w szczególności dotyczy to dyspersji częstotliwościowej temperatury T_{max} . W celu określenia ilościowego wpływu domieszki strontu na dyspersję w następujący sposób zdefiniowano:

- stopień dyspersji temperatury T_{max} (63):

$$\Delta T_{max} = T_{max}(1000kHz) - T_{max}(1kHz) \quad (63)$$

- stopień dyspersji przenikalności elektrycznej ε'_{max} (64):

$$\Delta \varepsilon'_{max} = \varepsilon'_{max}(1kHz) - \varepsilon'_{max}(1000kHz) \quad (64)$$

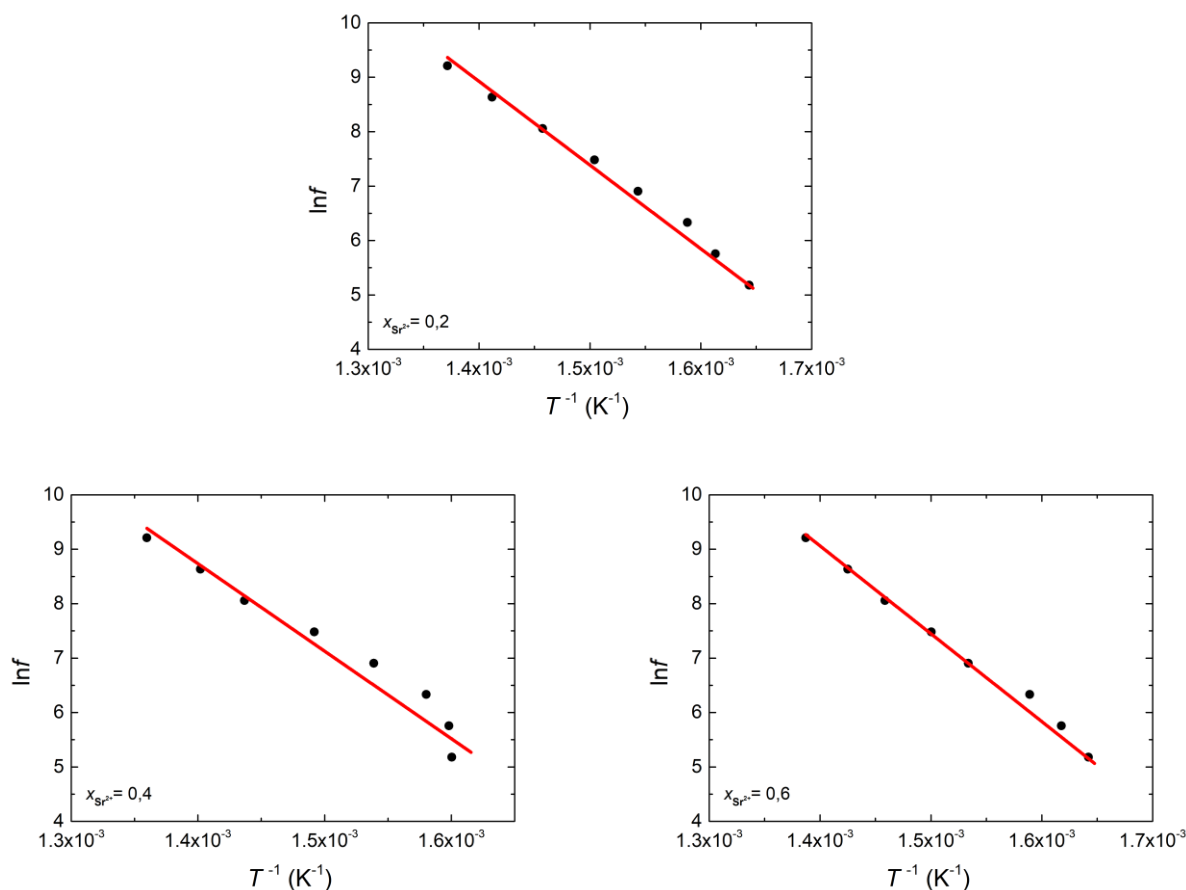
Wartości nowo zdefiniowanych wielkości dla poszczególnych stężeń strontu zawarto w tabeli 14. Domieszka strontu w znaczący sposób wpływa na dyspersję temperatury T_{max} . Ocena wpływu domieszki na dyspersji ε'_{max} jest trudniejsza, ponieważ na samo zjawisko dyspersji nakłada się w tym przypadku zmniejszenie wartości przenikalności elektrycznej spowodowane wzrostem domieszki.

Tabela 14. Stopień dyspersji przenikalności elektrycznej $\Delta \varepsilon'_{max}$ oraz ΔT otrzymane dla ceramiki $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$

x	Bi_{7-x}Sr_xFe₃Ti₃O_{21-0,5x}	
	$\Delta \varepsilon'_{max}$	ΔT_{max} [K]
0	12150	520
0,2	9499	553
0,4	2404	557
0,6	2837	556

Podobnie jak miało to miejsce w przypadku czystej ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$, tak i w przypadku materiałów modyfikowanych strontem na zależnościach $\varepsilon'(T)$ uzyskanych w polach pomiarowych o niskich częstotliwościach, w zakresie temperatur od $T = 600K$ do $T = 800K$ pojawia się ostro zarysowane minimum, którego położenie na osi temperatury ($T_{\varepsilon'_{min}}$) jest silnie

zależne od częstotliwości. Co ciekawsze, wykresy zależności logarytmu naturalnego z częstotliwości pola pomiarowego w funkcji odwrotności temperatury $T_{\varepsilon_{min}}'$ wykazują liniowy przebieg (rysunek 83), co przemawia za charakterem aktywacyjnym omawianego procesu.



Rys.83. Logarytm naturalny częstotliwości pomiarowej $\ln f$ w funkcji odwrotności temperatur bezwzględnych, przy których występują minima na krzywych $\varepsilon'(T)$ dla ceramiki $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ ($x = (0,2, 0,4, 0,6)$)

Dopasowanie danych eksperymentalnych (czerwona linia na wykresach) do zależności (37) (rozdział 7) umożliwiło wyznaczenie energii aktywacji procesu E_a zachodzącej w badanych materiałach. Wyniki przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Energia aktywacji E_a procesu zachodzącego w badanym materiale $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$

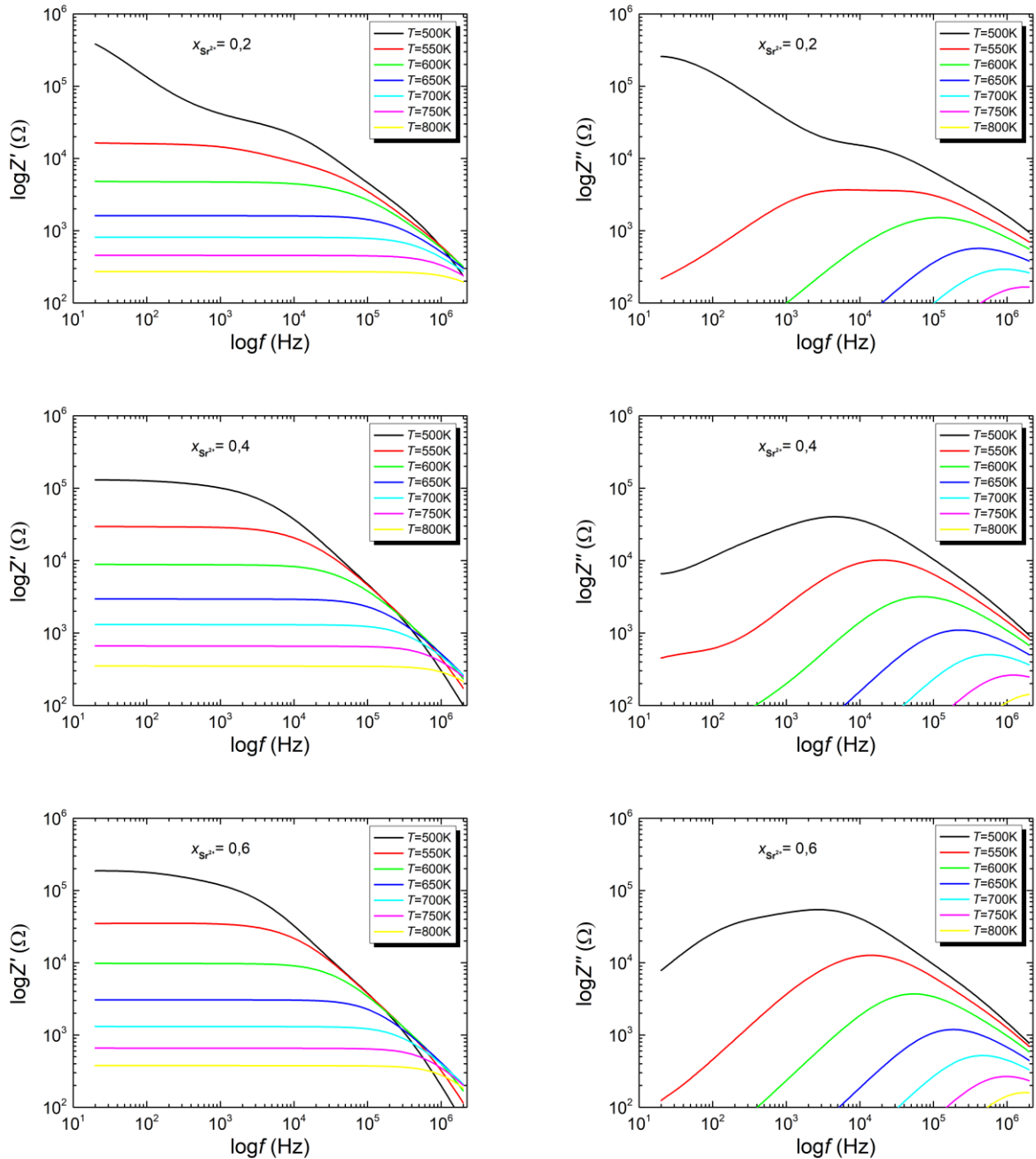
$x_{Sr^{2+}}$	E_a [eV]
0,2	1,33
0,4	1,39
0,6	1,39

Wyznaczone energie różnią się nieznacznie, a ich wartość potwierdza, że obserwowane zjawisko jest związane z polaryzacją ładunku przestrzennego. Kończąc omawianie wpływu domieszki strontu na właściwości dielektryczne otrzymanych związków można stwierdzić, że domieszka heterowalencyjna zwiększa udział ładunku przestrzennego w próbce i przyczynia się do wzrostu omawianej dyspersji.

8.3.2 Spektroskopia impedancyjna

Spektroskopia impedancyjna dostarczyła wielu ciekawych informacji o mechanizmie przewodnictwa czystej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$. Dlatego też również materiały domieszkowane strontem zostały przebadane przy użyciu tej metody. Procedura badawcza była identyczna jak w przypadku badań ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, pomiary odbywały się w zakresie temperatur $T = (475-800)\text{K}$ (z krokiem 10K) oraz w zakresie częstotliwości $f = 20\text{Hz}-2\text{MHz}$. W początkowej fazie analizy wykreślono zależności części rzeczywistej i urojonej impedancji w funkcji częstotliwości sygnału wejściowego (rysunek 84).

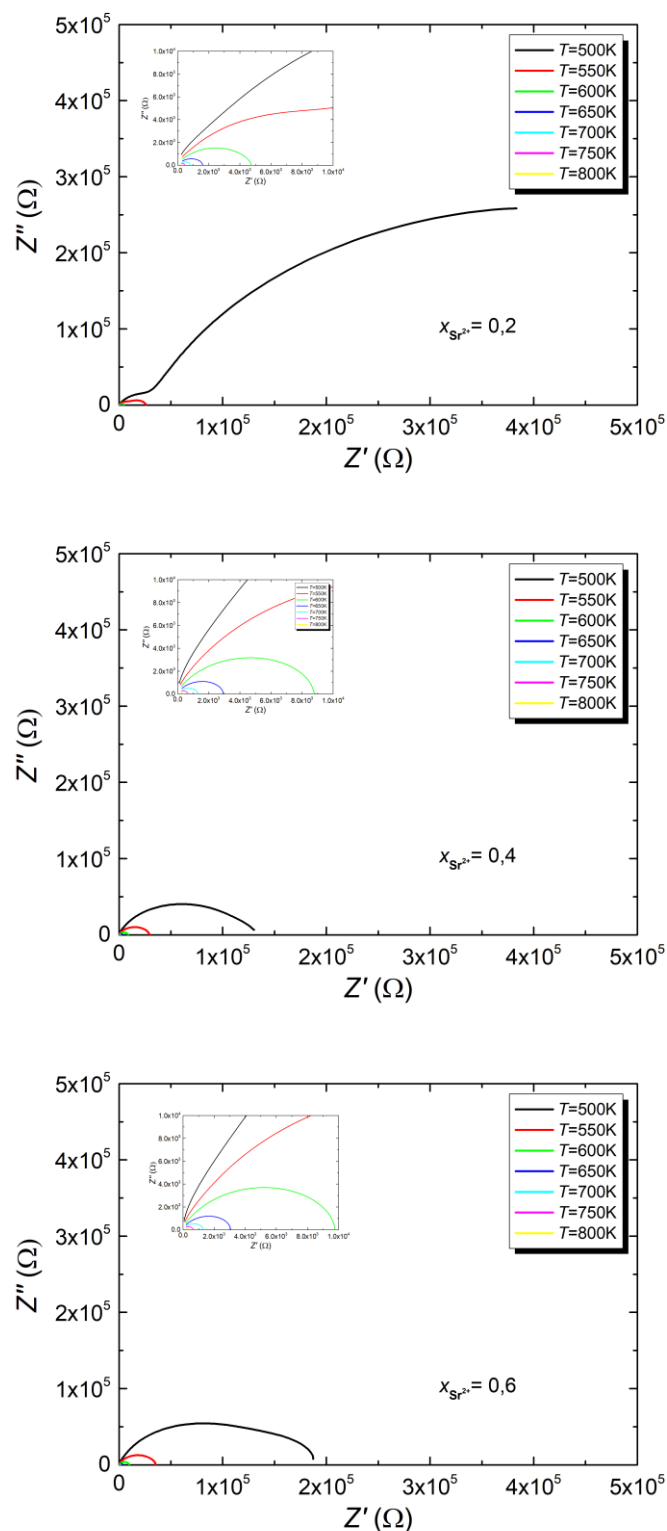
Wraz ze wzrostem zawartości strontu obszar płaski na krzywych $\log Z'(\log f)$ obejmuje coraz większy zakres częstotliwości począwszy od częstotliwości $f = 20\text{Hz}$. W obszarze wysokich częstotliwości część rzeczywista impedancji wykazuje natomiast tendencję malejącą. We wszystkich rozpatrywanych przypadkach granica częstotliwościowa między obszarem plato, a obszarem spadku przesuwana się ku wyższym wartościom. W przypadku krzywej $\log Z''(\log f)$ domieszka strontu spowodowała wyraźniejsze zarysowanie się maksimum oraz obniżenie jego wartości. Prezentowane zależności częstotliwościowe części rzeczywistej i urojonej impedancji są gładkimi krzywymi, co jest sygnałem, że uzyskane wyniki są spójne. Jednak 100% pewność co do spójności wyników daje dopiero test Kramersa–Kroninga. Został on wykonany dla wszystkich uzyskanych wyników, a wartości residuów podanych wzorami (42) i (43) nie przekraczały 5%. W takiej sytuacji zasadnym było kontynuowanie analizy wyników impedancyjnych.



Rys.84. Częstotliwościowa zależność części (a) rzeczywistej i (b) urojonej składowej impedancji materiałów ceramicznych $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0.5x}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$

Wykreślono więc wykresy Nyquista (rysunek 85) dla poszczególnych próbek zawierających wzrastające stężenie strontu. W przypadku próbki zawierającej $x = 0,2$, podobnie jak dla $x = 0$, wykres Nyquista w niskich temperaturach składa się z dwóch okręgów, które dopiero w wysokich temperaturach zespalają się w jeden zdeformowany kształt. Dla materiałów zawierających większe stężenie domieszki strontu Sr^{2+} w całym diskutowanym zakresie temperatur można mówić jedynie o kształcie przypominającym zdeformowany półokrąg z mocno obniżonym środkiem. Analizę rozpoczęto od prób dopasowania do istniejących danych

tego samego układu równoważnego, którego używano w przypadku ceramiki bazowej (rysunek 65(c)). Układ ten w przypadku próbek ceramicznych zawierających stront okazała się równie pomocny jak w przypadku ceramiki bazowej. Przystąpiono więc do wyznaczania pojemności i oporu ziaren i granic ziarnowych w temperaturach zakresu $T = (475-800)K$.



Rys.85. Charakterystyka zależności części urojonej impedancji (Z'') od części rzeczywistej impedancji (Z') materiałów ceramicznych $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ dla $x=(0, 0,2, 0,4, 0,6)$

W tabeli 16 ((a), (b), (c)) przedstawiono przykładowe wartości parametrów elektrycznego układu równoważnego w dwóch wybranych temperaturach dla ceramiki domieszkowanych jonami strontu w ilościach $x = 0,2$, $x = 0,4$ i $x = 0,6$.

Tabela 16(a). Parametry elementów składowych zastosowanego obwodu elektrycznego dla odpowiedzi impedancyjnej ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x=0,2$ w temperaturach $T=750\text{K}$ i $T=550\text{K}$

Element	Parametr	Temperatura [K]	
		$T = 750\text{K}$	$T = 550\text{K}$
R_z	Wartość [Ω]	128,5	26775
	Błąd względny [Ω]	9,739	1300,7
	Błąd bezwzględny [%]	7,58	4,86
CPE-T	Wartość [F]	$9,156 \cdot 10^{-10}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$
	Błąd względny [F]	$1,142 \cdot 10^{-11}$	$8,50 \cdot 10^{-11}$
	Błąd bezwzględny [%]	1,25	8,33
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,98	0,703
	Błąd względny [a.u.]	0,021	0,083
	Błąd bezwzględny [%]	2,14	11,75
C	Wartość [F]	$4,568 \cdot 10^{-9}$	$3,55 \cdot 10^{-10}$
	Błąd względny [F]	$1,17 \cdot 10^{-9}$	$2,21 \cdot 10^{-11}$
	Błąd bezwzględny [%]	25,78	6,22
R_{gz}	Wartość [Ω]	308,5	9718
	Błąd względny [Ω]	9,758	1863
	Błąd bezwzględny [%]	3,16	19,17
CPE-T	Wartość [F]	$3,536 \cdot 10^{-9}$	$9,146 \cdot 10^{-9}$
	Błąd względny [F]	$2,30 \cdot 10^{-10}$	$1,081 \cdot 10^{-9}$
	Błąd bezwzględny [%]	3,68	11,82
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,81059	0,729
	Błąd względny [a.u.]	0,002	0,026
	Błąd bezwzględny [%]	0,25	3,62
	χ^2	$1,71 \cdot 10^{-6}$	$9,23 \cdot 10^{-5}$

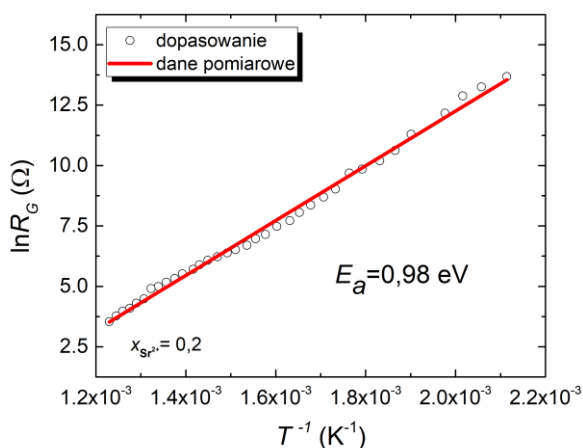
Tabela 16(b). Parametry elementów składowych zastosowanego obwodu elektrycznego dla odpowiedzi impedancyjnej ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla ((b) $x=0,4$ w temperaturach $T=750\text{K}$ i $T=550\text{K}$

Element	Parametr	Temperatura [K]	
		$T = 750\text{K}$	$T = 550\text{K}$
R_z	Wartość [Ω]	196,1	19424
	Błąd względny [Ω]	15,737	186,4
	Błąd bezwzględny [%]	8,02	0,95
CPE-T	Wartość [F]	$5,439 \cdot 10^{-10}$	$7,686 \cdot 10^{-9}$
	Błąd względny [F]	$5,411 \cdot 10^{-11}$	$8,261 \cdot 10^{-10}$
	Błąd bezwzględny [%]	9,95	10,75
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,98	0,69239
	Błąd względny [a.u.]	0,012	0,012
	Błąd bezwzględny [%]	1,22	1,68
C	Wartość [F]	$1,261 \cdot 10^{-15}$	$7,367 \cdot 10^{-11}$
	Błąd względny [F]	$4,034 \cdot 10^{-16}$	$1,170 \cdot 10^{-11}$
	Błąd bezwzględny [%]	32,00	15,88
R_{gz}	Wartość [Ω]	513,4	12443
	Błąd względny [Ω]	15,771	207,34
	Błąd bezwzględny [%]	1,96	1,66
CPE-T	Wartość [F]	$2,229 \cdot 10^{-9}$	$7,536 \cdot 10^{-10}$
	Błąd względny [F]	$8,051 \cdot 10^{-11}$	$1,845 \cdot 10^{-10}$
	Błąd bezwzględny [%]	3,61	17,55
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,84342	0,96833
	Błąd względny [a.u.]	0,002	0,047
	Błąd bezwzględny [%]	0,21	4,81
	χ^2	$2,51 \cdot 10^{-6}$	$5,04 \cdot 10^{-5}$

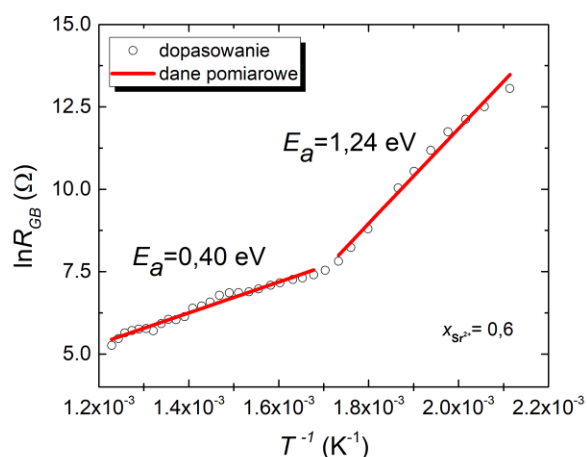
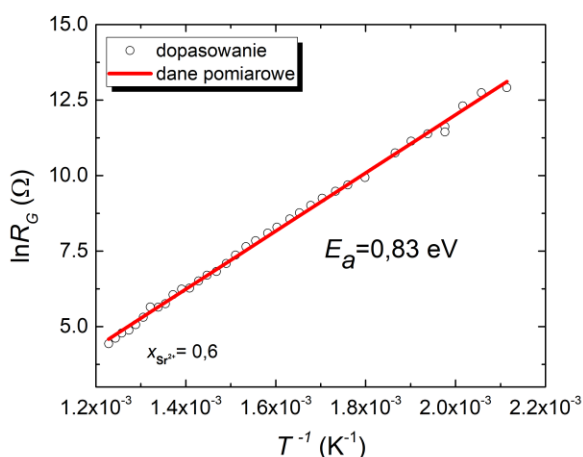
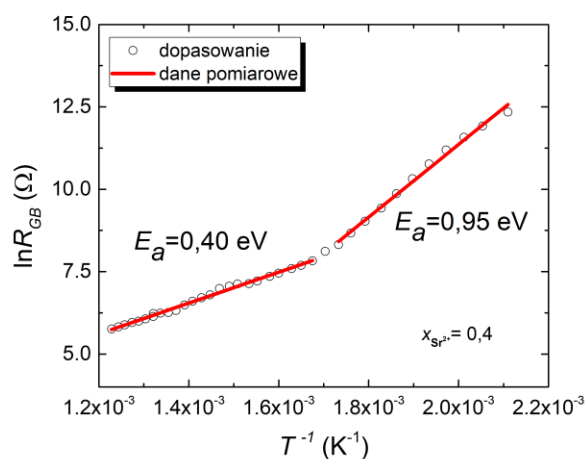
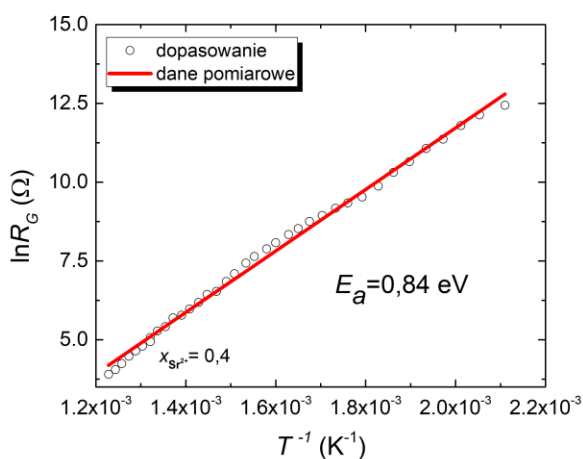
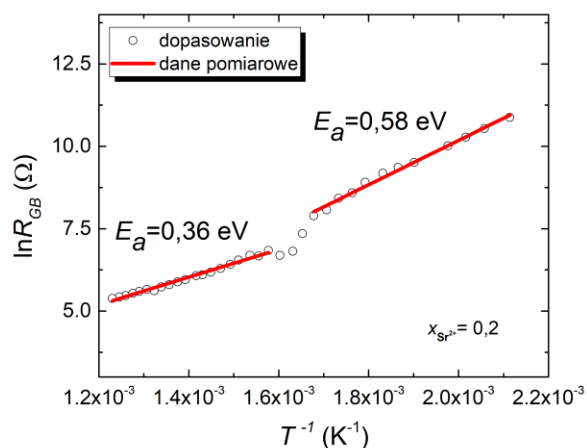
Tabela 16(c). Parametry elementów składowych zastosowanego obwodu elektrycznego dla odpowiedzi impedancyjnej ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x=0,6$ w temperaturach $T=750\text{K}$ i $T=550\text{K}$

Element	Parametr	Temperatura [K]	
		$T = 750\text{K}$	$T = 550\text{K}$
R_z	Wartość [Ω]	374,2	6650
	Błąd względny [Ω]	22,917	528,1
	Błąd bezwzględny [%]	6,12	7,94
CPE-T	Wartość [F]	$3,388 \cdot 10^{-10}$	$6,998 \cdot 10^{-10}$
	Błąd względny [F]	$1,06 \cdot 10^{-10}$	$2,806 \cdot 10^{-10}$
	Błąd bezwzględny [%]	31,29	40,91
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,96582	0,97573
	Błąd względny [a.u.]	0,248	0,036
	Błąd bezwzględny [%]	25,71	3,66
C	Wartość [F]	$4,672 \cdot 10^{-10}$	$9,150 \cdot 10^{-11}$
	Błąd względny [F]	$1,342 \cdot 10^{-10}$	$1,581 \cdot 10^{-11}$
	Błąd bezwzględny [%]	28,72	17,28
R_{gz}	Wartość [Ω]	281,4	20597
	Błąd względny [Ω]	22,935	239
	Błąd bezwzględny [%]	8,15	1,16
CPE-T	Wartość [F]	$2,345 \cdot 10^{-9}$	$5,295 \cdot 10^{-9}$
	Błąd względny [F]	$2,110 \cdot 10^{-10}$	$6,145 \cdot 10^{-10}$
	Błąd bezwzględny [%]	8,99	11,61
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,861	0,73164
	Błąd względny [a.u.]	0,006	0,014
	Błąd bezwzględny [%]	0,71	1,89
	χ^2	$6,52 \cdot 10^{-7}$	$5,56 \cdot 10^{-5}$

a)



b)

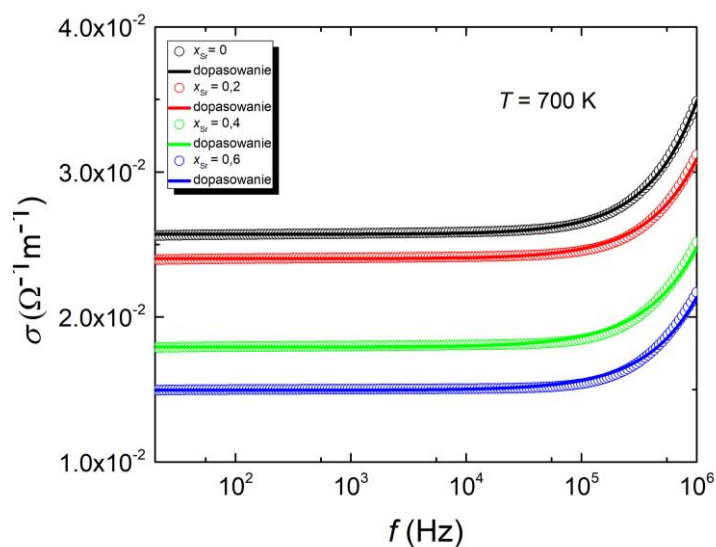


Rys.86. Zależność logarytmu naturalnego z wartości (a) oporności ziaren R_G i (b) granic ziarnowych R_{GB} otrzymanych z analizy spektrów impedancyjnych w funkcji odwrotności temperatury dla ceramiki $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$

Podobnie jak miało to miejsce w przypadku ceramiki bazowej, tak i tu charakterystyki $\ln R_G(1/T)$ mają liniowy charakter, co wskazuje, że domieszka strontu nie zmieniła aktywacyjnej formy

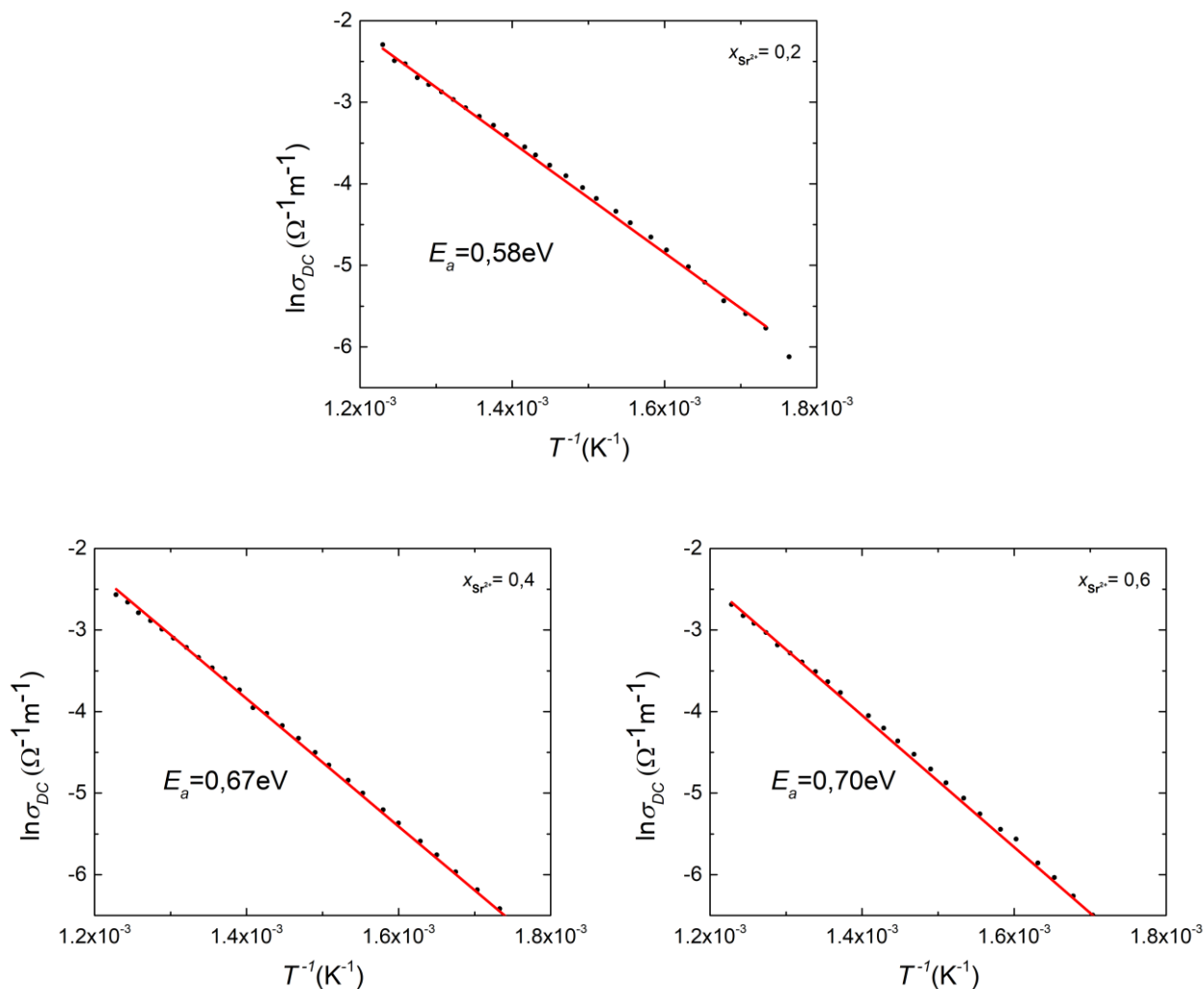
procesów przewodnictwa zachodzących w ziarnach. Liniowość prezentowanych charakterystyk pozwoliła, w oparciu o zależność Arrheniusa (45), wyznaczyć energie aktywacji tego procesu. Widać, że wzrastające stężenie domieszki strontu nieznacznie obniża wartość tej energii. Obniżenie oporności ziaren oraz wartości energii aktywacji było oczekiwane, ponieważ domieszkowane heterowalencyjnymi jonami strontu Sr^{2+} w znaczący sposób wpływa na gęstość ładunku przestrzennego w materiale. Zależność $\ln R_{GB}(1/T)$ zarówno w przypadku czystej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, jak i w przypadku materiału modyfikowanego strontem składa się z dwóch półprostych o znacząco różnym nachyleniu. Jak już wspomniano w rozdziale 7 niniejszej pracy świadczy to o obecności dwóch procesów – niskotemperaturowego procesu przewodnictwa związanego z krótkozasięgowymi przeskokami ładunków oraz procesu wysokotemperaturowego gdzie przeskoki stają się długozasięgowe. Porównując wartości energii aktywacji obu tych procesów i energie aktywacji procesu przewodnictwa w ziarnach można powiedzieć, że domieszka strontu Sr^{2+} powoduje znaczne uaktywnienie przewodnictwa w ziarnach w niskich temperaturach.

Niezmiernie istotnych informacji może dostarczyć również analiza częstotliwościowych zależności przewodnictwa zmiennoprądowego. Korzystając z wzoru (46) obliczono $\sigma(f)$ dla wszystkich materiałów domieszkowanych strontem w zakresie temperatur $T = (475-800)\text{K}$. Ze względu na objętość niniejszej pracy na rysunku 87 przedstawiono jedynie reprezentatywny wykres zbiorczy zależności $\sigma(f)$ dla wszystkich diskutowanych materiałów ceramicznych uzyskany w temperaturze $T = 700\text{K}$.



Rys.87. Zależność częstotliwościowa przewodności właściwej ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

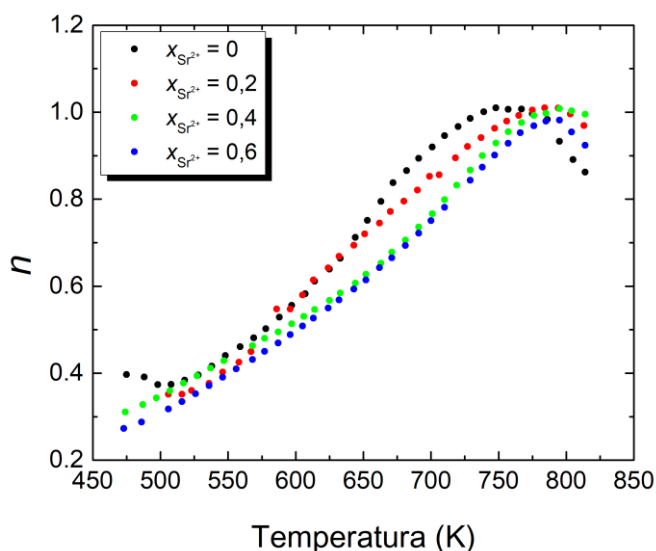
Wartość przewodnictwa maleje wraz ze wzrostem zawartości domieszki strontu Sr^{2+} . Kształt zaprezentowanych krzywych wskazuje na możliwość zastosowania do opisu zależności częstotliwościowej przewodnictwa zmiennoprądowego, wspomnianego w rozdziale 7, prawa Jonschera (47). Uzyskano dopasowania bardzo dobrej jakości (linie ciągłe na rysunku 87), co pozwoliło wyznaczyć wkład przewodnictwa stałoprądowego oraz temperaturową zależność wykładnika n (patrz wzór 47). Temperaturową charakterystykę przewodnictwa stałoprądowego w formie $\ln_{DC}(\frac{1}{T})$ przedstawiono na rysunku 88.



Rys.88. Zależność przewodnictwa stałoprądowego wyznaczonego w oparciu o prawo Jonschera od odwrotności temperatury ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Liniowy charakter tych zależności pozwolił wyznaczyć energię aktywacji przewodnictwa stałoprądowego. W przypadku materiałów z zawartością strontu $x = 0,2$ i $x = 0,4$ wartości tej energii są bardzo zbliżone do wartości energii aktywacji przewodnictwa w granicach ziarnowych. W przypadku ceramiki z $x = 0,6$ domieszki strontu, różnica jest tylko nieznacznie

większa. Można więc przypuszczać, że główną ścieżką przewodnictwa stałoprądowego są granice ziarnowe. Omawiając wnioski płynące z próby dopasowania prawa Jonschera do częstotliwościowej zależności przewodnictwa nie sposób nie wspomnieć o wykładniku potęgi n . Temperaturowa zależność tej wielkości dla wszystkich omawianych próbek zostały przedstawione na rysunku 89.

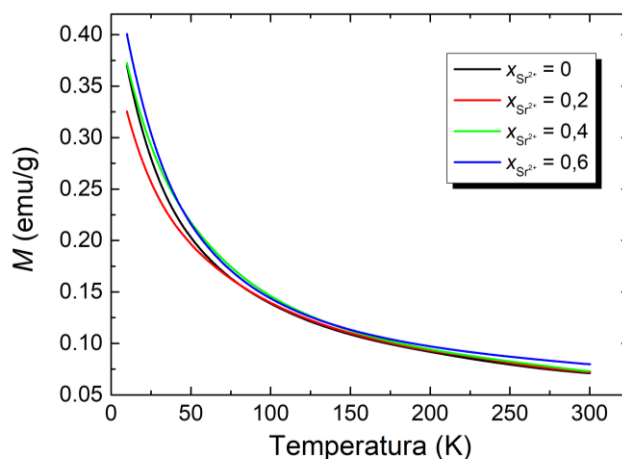


Rys.89. Temperaturowa zależność wykładnika n z prawa Jonschera wyznaczone dla materiałów ceramicznych $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

W przedziale temperatur $T = (500-750)K$ w przypadku ceramiki bazowej $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ oraz w przedziale $T = (500-800)K$ w przypadku ceramiki domieszkowanej jonami strontu Sr^{2+} wartość wykładnika n wzrasta, co wskazuje, że materiały te dobrze opisuje model NSPT (Non-overlapping small polaron tunneling). W modelu tym przyjmuje się, że zniekształcenia sieci krystalicznej, które powstaje z powodu defektów strukturalnych, wykazują silne sprzężenie elektronowo-fononowe z nośnikami ładunków [193]. Jeśli deformacje wokół nośników ładunku i związane z nimi przemieszczenia jonów były ograniczone do objętości jednej komórki to tworzą się małe polarony, których aktywowane termicznie przeskoki są odpowiedzialne za przewodnictwo elektryczne [194].

$\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ DLA $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

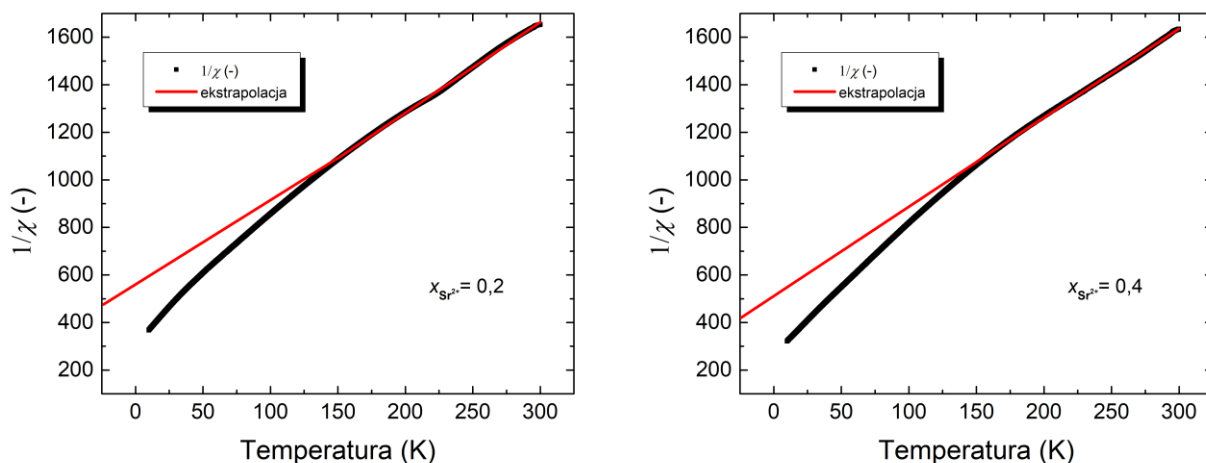
Pomiarów zależności namagnesowania w funkcji temperatury (w polu $H = 10\text{kOe}$), jak również w funkcji natężenia pola magnetycznego w stałych temperaturach dokonano z wykorzystaniem zestawu pomiarowego PPMS z przystawką VSM, zgodnie metodyką opisaną w rozdziale 5 niniejszej pracy. Badania właściwości magnetycznych materiałów domieszkowanych przeprowadzono w takiej samej procedurze, jak dla materiału bazowego. Pomiarów rozpoczęto więc od zbadania temperaturowej zależności namagnesowania zmierzonej w procesie chłodzenia w zakresie temperatur: od temperatury pokojowej do temperatury $T = 10\text{K}$, w magnetycznym polu pomiarowym o natężeniu $H = 10\text{kOe}$. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 90.



Rys.90. Temperaturowe zależności namagnesowania zmierzone w polu stałym $H = 10\text{kOe}$ dla związków $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Jak opisano w rozdziale 7.2.2, przebieg charakterystyki namagnesowania M dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ wskazuje na paramagnetyczny charakter materiału z możliwym magnetycznym porządkowaniem w najniższych temperaturach [195]. Analizując powyższe krzywe $M(T)$ zauważa się, że wprowadzenie domieszki strontu Sr^{2+} do czystego związku $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ co prawda nie zmienia znacznie kształtu krzywych namagnesowania, jednakże ma nieznaczny wpływ na jego wartość. I tak, największą wartość namagnesowania M obserwuje się dla materiału zawierającego domieszkę strontu w ilości $x = 0,6$ ($M(10) = 0,40 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$), natomiast najmniejszą wartością cechuje się materiał z domieszką strontu w ilości $x = 0,2$

($M(10) = 0,33 \frac{emu}{g}$), podczas gdy dla materiału bazowego $M(10) = 0,37 \frac{emu}{g}$. Na podstawie powyższych badań można wyznaczyć temperaturową zależność odwrotności podatności magnetycznej (rysunek 91).



Rys.91. Temperaturowa zależność odwrotności podatności magnetycznej wraz z linią ekstrapolującą dla ceramiki $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4)$

Domieszka strontu nie wpłynęła znacząco na charakter tych krzywych. Podobnie jak w przypadku ceramiki bazowej, w zakresie temperatur $T = (150-300)K$ omawiane krzywe dla $x = 0,2$ i $x = 0,4$ wykazują charakter liniowy, co pozwoliło zastosować do ich opisu prawo Curie i wyznaczyć stałą Curie (tabela 17). Poniżej temperatury $T = 150K$ przebieg zależności $\chi^{-1}(T)$ znacznie odbiega od liniowego.

Na podstawie wyznaczonej wartości stałej Curie i w oparciu o zależność (56) wyznaczono procent molowy jonów żelaza biorących udział w procesach magnetycznych.

Tabela 17. Wartość stałej Curie oraz procent molowy jonów Fe biorących udział w procesach magnetycznych dla ceramiki $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4)$

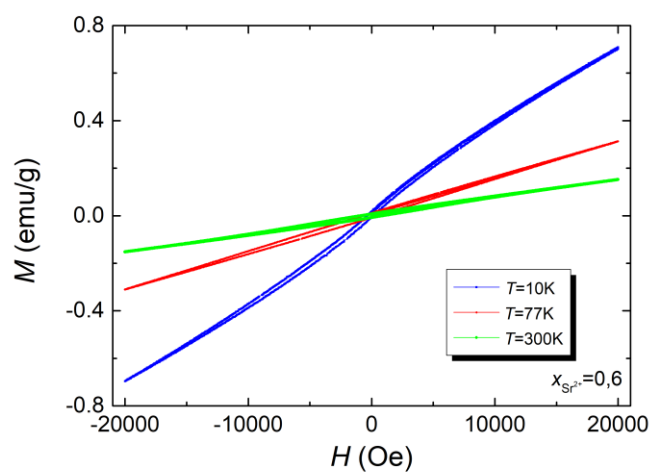
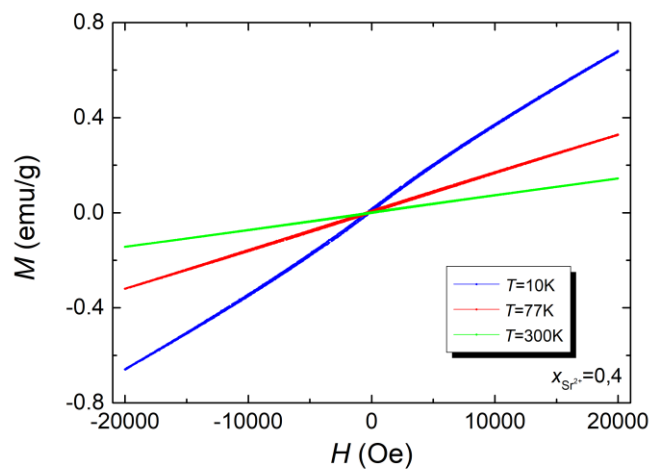
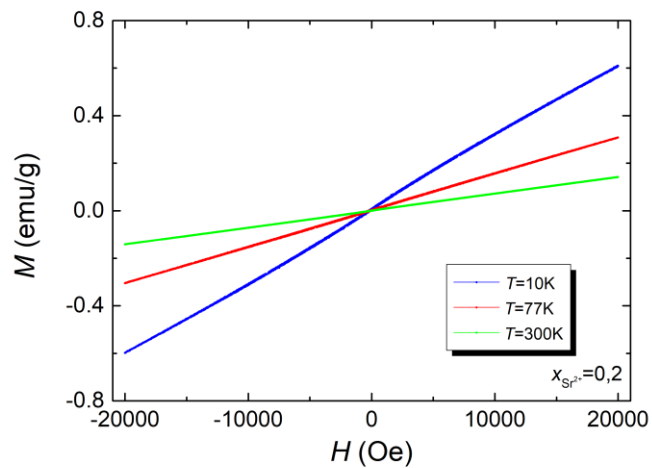
$x_{Sr^{2+}}$	Wartość stałej Curie C[K]	%mol
0	0,266	3,7
0,2	0,262	4,4
0,4	0,268	4,4

Analiza danych zawartych w tabeli 17 wskazuje, że zwiększa się liczba jonów żelaza biorących udział w procesach magnetycznych. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że domieszka strontu zwiększa nieznacznie aktywność jonów żelaza i chętniej biorą one udział w procesach magnetycznych. Kończąc omawianie zależności $\chi^{-1}(T)$ należy zauważyć, że tak

jak w przypadku niedomieszkowanej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ (rozdział 7.2.2.), w materiałach domieszkowanych jonami strontu Sr^{2+} , linia ekstrapolująca osiąga ujemne wartości przecięcia się z osią temperatur. Wynika stąd, że materiały te cechują się również naturą antyferromagnetyczną [75,82,171].

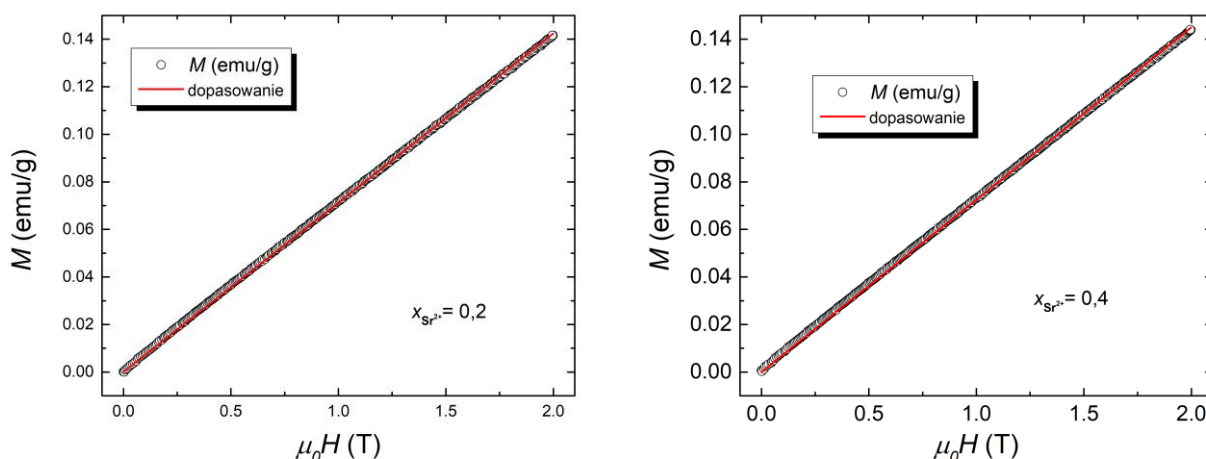
W celu udokładnienia analizy własności magnetycznych badanych materiałów dokonano również pomiarów namagnesowania M w funkcji przyłożonego pola magnetycznego H . Pomiar, podobnie jak w przypadku ceramiki bazowej, wykonano w trzech wybranych temperaturach $T = \{10,77,300\}$ K. Otrzymane wyniki przedstawia rysunek 92. Kształt charakterystyk sugeruje, że zwiększony udział jonów żelaza w procesach magnetycznych przekłada się na polepszenie właściwości ferromagnetycznych badanych związków. Mianowicie analizując otrzymane zależności $M(H)$ zauważamy poszerzenie pętli histerezy w temperaturach $T = 10\text{K}$ i $T = 77\text{K}$. Ważnym do odnotowania jest fakt, iż żadna z badanych próbek, również ceramika bazowa, w danym przedziale przyłożonego pola, nie osiąga stanu nasycenia. Autorzy pracy [195] podają dwie możliwe przyczyny takiego stanu rzeczy, mianowicie wystąpienie uporządkowania antyferromagnetycznego w materiale lub pojawienie się w nim w badanym zakresie temperatur stanu szkła spinowego. Biorąc pod uwagę wnioski płynące z dopasowania prawa Curie do zależności $\chi^{-1}(T)$ w omawianych materiałach możemy założyć, że przyczyną nieosiągnięcia stanu nasycenia jest obecność uporządkowania antyferromagnetycznego.

W temperaturze $T = 300\text{K}$ w przypadku materiałów zawierających jony strontu w ilości $x = 0,2$ i $x = 0,4$ możemy nadal mówić o nieliniowym charakterze zależności $M(H)$, podobnie jak miało to miejsce w przypadku ceramiki niedomieszkowanej. Tendencja ta zmienia się w przypadku ceramiki zawierającej domieszkę strontu w ilości $x = 0,6$. W tym materiale zależność $M(H)$ przyjmuje kształt histerezy nawet w temperaturze $T = 300\text{K}$. Stąd też niemożność dopasowania prawa Curie do zależności $\chi^{-1}(T)$ dla $x = 0,6$.



Rys.92. Zależność namagnesowania M od przyłożonego pola ($H = (-20-20)\text{kOe}$) zmierzona w temperaturach $T = \{10, 77, 300\}\text{K}$ badanych związków $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

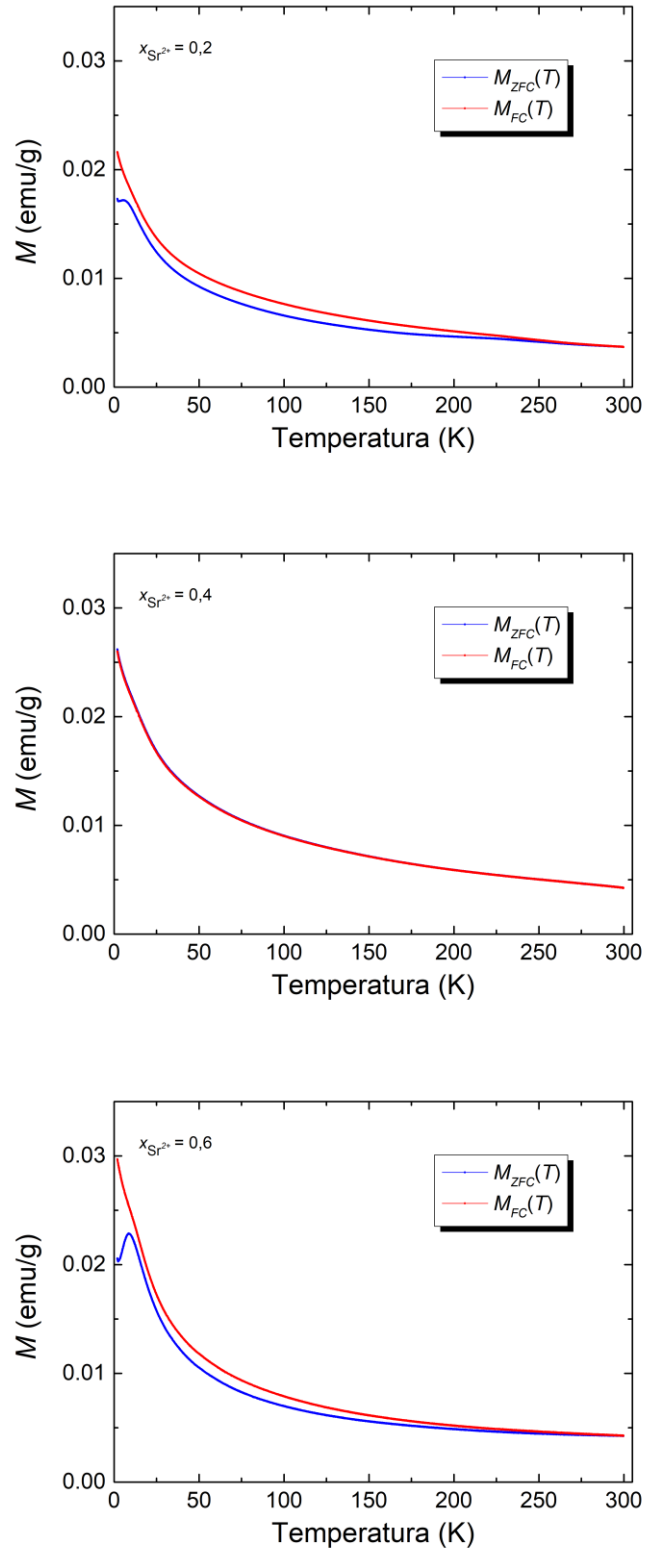
Nieliniowy charakter zależności $M(H)$ dla $x = 0,2$ i $x = 0,4$ w temperaturze $T = 300\text{K}$ nie będący typową krzywą histerezy pozwolił podjąć próbę dopasowania zależności (61) do krzywej namagnesowania pierwotnego. Wyniki tego dopasowania są widoczne na rysunku 93.



Rys.93. Zależność namagnesowania pierwotnego od przyłożonego pola wraz z dopasowaniem (czerwona linia na wykresie) zmierzona w temperaturze $T = 300\text{K}$ dla ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4)$

Na podstawie tego dopasowania wyznaczono liczbę jonów żelaza w jednostce objętości wpływających na własności magnetyczne związków. Następnie ten wynik przeliczono na procent molowy. Wynosił on odpowiednio 3,6 dla $x = 0,2$ oraz 4,1 dla $x = 0,4$. Wyniki uzyskane z dopasowania wzoru (61) do zależności $M(H)$ i wzoru (56) do zależności $M(T)$ dają bardzo zbliżone wyniki, co świadczy o poprawności zastosowanej metody.

Omawianie własności magnetycznych materiałów domieszkowanych jonami strontu kończy się analizą wyników pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury $M(T)$ w trybie chłodzenia w polu zerowym – ZFC – oraz w trybie chłodzenia polem magnetycznym ($H = 500\text{Oe}$) – FC, w zakresie temperatur od $T = 2\text{K}$ do $T = 300\text{K}$. Rezultaty pomiarów przedstawia rysunek 94.



Rys.94. Temperaturowa zależność namagnesowania niskiego pola przy polu pomiarowym o wartości $H = 500\text{Oe}$ w trybie ZFC i FC dla ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Domieszka strontu nie zmieniła charakteru krzywych FC i ZFC. Wraz z obniżaniem wartości temperatury, omawiane przebiegi rozdzielają się w przypadku materiałów z zawartością strontu

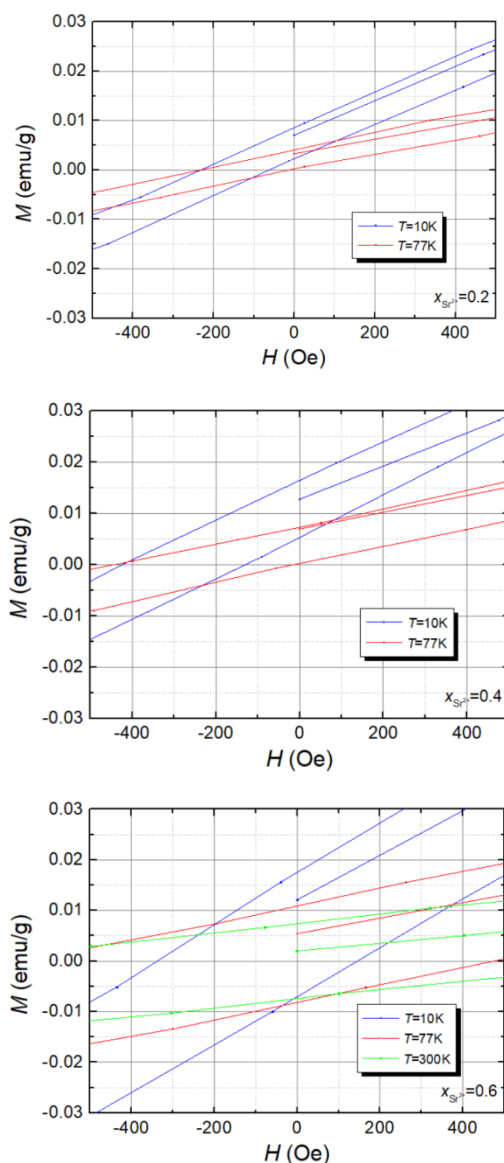
$x = 0,2$ i $x = 0,6$, natomiast dla $x = 0,4$ przebiegi pokrywają się prawie całkowicie. Jak już zauważono wcześniej [195] takie zachowanie jest charakterystyczne dla materiałów wykazujących cechy szkła spinowego. Temperatura bifurkacji T_{bif} w przypadku ceramiki modyfikowanej jonami strontu w ilości $x = 0,2$ i $x = 0,6$ jest zbliżona do temperatury T_{bif} określonej dla ceramiki bazowej (tabela 18). Natomiast w przypadku ceramiki zawierającej $x = 0,4$ jonów strontu wartość T_{bif} znacznie odbiega od pozostałych (tabela 18). Drugą charakterystyczną cechą krzywych $M_{ZFC}(T)$, wskazującą na cechy typowe dla szkieł spinowych, jest szerokie maksimum $M_{max} [\frac{emu}{g}]$ występujące poniżej temperatury T_{bif} (tabela 18) [186].

Ponadto obserwuje się, że największą wartość namagnesowania $M = 0,03396 \frac{emu}{g}$ w niskim polu cechuje się próbką $Bi_{6,4}Sr_{0,6}Fe_3Ti_3O_{20,7}$ ($x = 0,6$), najmniejszą zaś $M = 0,02162 \frac{emu}{g}$ ceramika $Bi_{6,8}Sr_{0,2}Fe_3Ti_3O_{21}$ zawierająca modyfikator w ilości $x = 0,2$.

Tabela 18. Podstawowe parametry zaobserwowane na krzywych FC-ZFC dla badanych materiałów ceramicznych $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ dla $x=\{0, 0,2, 0,4, 0,6\}$

x	$Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$				
	T_{bif} [K]	$M_{max} [\frac{emu}{g}]$	$T_{M_{max}}$ [K]	$M_{min} [\frac{emu}{g}]$	$T_{M_{min}}$ [K]
0	265	0,02046	5,68	0,01976	2,42
0,2	285	0,01719	5,40	0,01709	2,79
0,4	100	---	---	---	---
0,6	295	0,02286	8,61	0,02028	2,50

Rysunek 95 przedstawia przybliżenie w okolicach początku układu współrzędnych zmierzonych pętli histerezy (rysunek 91) dla wszystkich wartości domieszek Sr^{2+} .



Rys.95. Zależność namagnesowania M od przyłożonego pola ($H = (-20-20)\text{kOe}$) zmierzona w temperaturach $T = \{10, 77, 300\}\text{K}$ badanych związków $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ w okolicach początku układu współrzędnych

W przypadku materiałów $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ zauważalne jest, podobnie jak w przypadku ceramiki bazowej, występowanie jednokierunkowej anizotropii wymiennej (efekt exchange bias). Na podstawie otrzymanych wykresów, dla wszystkich badanych materiałów w temperaturach $T = \{10, 77\}\text{K}$, wyznaczone zostały takie parametry jak: pole koercji H_c , oraz pole exchange bias H_{ex} . Wyniki przedstawia tabela 19.

Tabela 19. Podstawowe parametry pętli histerezy badanych materiałów ceramicznych $Bi_{7-x}Sr_xFe_3Ti_3O_{21-0,5x}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$

$x_{Sr^{2+}}$	$T = 10K$		$T = 77K$		$T = 300K$	
	$H_c [Oe]$	$H_{ex} [Oe]$	$H_c [Oe]$	$H_{ex} [Oe]$	$H_c [Oe]$	$H_{ex} [Oe]$
0,2	-84,96	-147,11	-109,38	-122,69	-	-
0,4	-147,12	-275,00	-213,48	-228,54	-	-
0,6	-241,18	-99,00	-573,06	-98,48	-864,24	-0,76

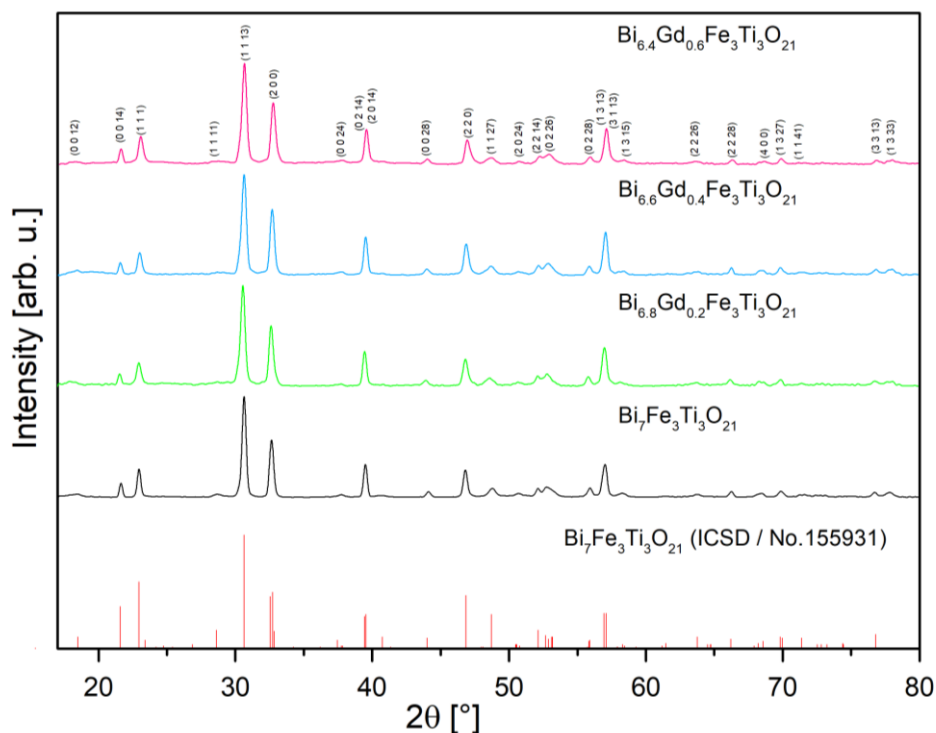
Analizując powyższe dane zauważono, że przesunięcie pętli histerezy obserwuje się zarówno wzdłuż ujemnego kierunku pola (wszystkie badane próbki w temperaturach $T = \{10, 77\}K$ oraz w temperaturze $T = 300K$ dla materiału z domieszką strontu $x = 0,6$), dla których H_{ex} jest ujemne, jak i dodatniego kierunku pola (próbki badane w temperaturze $T = 300K$ dla $x = (0,2, 0,4)$). W tym przypadku $H_{ex} > 0$. Największym przesunięciem pętli histerezy w kierunku przeciwnym do przyłożonego pola cechuje się próbka $Bi_{6,6}Sr_{0,4}Fe_3Ti_3O_{20,8}$ badana w temperaturze $T = 77K$, dla której wartość pola jednokierunkowej anizotropii wymiennej wynosi $H_{ex} = -275Oe$. Maksymalne przesunięcie w kierunku zgodnym z kierunkiem przyłożonego pola cechuje ceramikę bazową $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$, zbadaną w temperaturze pokojowej ($H_{ex} = 12,55Oe$), co zostało szeroko omówione w rozdziale 5 niniejszej pracy. W tabeli 19 uwzględniono również wartości pola koercji. Największym co do wartości bezwzględnej polem koercji ($H_c = |-864,24|Oe$) cechuje się ceramika $Bi_{6,4}Sr_{0,62}Fe_3Ti_3O_{20,7}$ zbadana w temperaturze $T = 300K$, natomiast najmniejszym ($H_c = |-55,12|Oe$) ceramika $Bi_{6,8}Sr_{0,2}Fe_3Ti_3O_{21}$ – również dla temperatury pokojowej. Dla próbek z zawartością strontu $x = (0, 0,2, 0,4)$ różnice w wartościach $|H_c|$ są minimalne.

9 WPLYW DOMIESZKI GADOLINU NA WŁAŚCIWOŚCI MAGNETOELEKTRYCZNE CERAMIKI $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$

W poprzednich rozdziałach niniejszej dysertacji skupiono się na omówieniu zagadnienia dotyczącego ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ oraz tejże ceramiki domieszkowanej jonami strontu Sr^{2+} . Wyniki dotyczące wprowadzenia heterowalencyjnego modyfikatora omówiono szczegółowo w rozdziale 8. W niniejszym rozdziale skupiono się na właściwościach ceramiki bazowej domieszkowanej jonami gadolinu (Gd^{3+}). Homowalencyjną domieszkę, z założenia, jak w przypadku domieszkowania ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ jonami strontu, podstawiano w miejsce bizmutu (Bi^{3+}). Proces technologiczny został dokładnie omówiony w rozdziale 6.

9.1 BADANIA RENTGENOWSKIE MATERIAŁÓW MULTIFERROICZNYCH $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ DOMIESZKOWANYCH JONAMI GADOLINU

Celem określenia struktury krystalicznej otrzymanych materiałów ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$, przeprowadzono analizę rentgenowską. Otrzymane dyfraktogramy XRD wskazują, że wszystkie badane materiały ceramiczne, podobnie jak ceramika bazowa, wykazują jednorodność fazową (rysunek 96). Można więc powiedzieć, że związek $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ przejawia zdolność do domieszkowania jonami gadolinu Gd^{3+} . Oprócz docelowej fazy Aurivilliusa nie odnotowano ani pozostałości po substratach, ani też faz pośrednich z układów równowagi tlenków: bizmutu, żelaza, tytanu, gadolinu czy innych wtrąceń. Dyfraktogramy przedstawiają wyłącznie obraz dyfrakcyjny układu $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, a subtelne zmiany położenia profilów linii Bragga, są wyłącznie efektem zmian stałych sieci (tabela 20).



Rys.96. Dyfraktogram rentgenowski eksperymentalnych proszków $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$ wraz ze wzorcowym dyfraktogramem ICSD fazy Aurivilliusa

Z analizy strukturalnej otrzymanych wyników badań rentgenowskich wyznaczono parametry komórki elementarnej omawianych materiałów ceramicznych. Wyniki przedstawia tabela 20.

Tabela 20. Teoretyczne masy molowe, stałe sieciowe, objętości komórek elementarnych, obliczone teoretyczne gęstości oraz rozmiary krystalitów otrzymanych proszków $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x=(0, 0,2, 0,4, 0,6)$ (w odniesieniu do pliku CIF zaczerpniętego z ref. [79] Czynniki χ^2 odnosi się do metody Rietvelda.

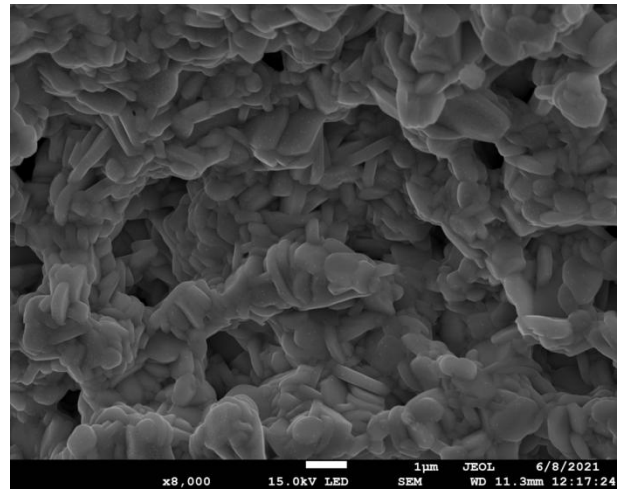
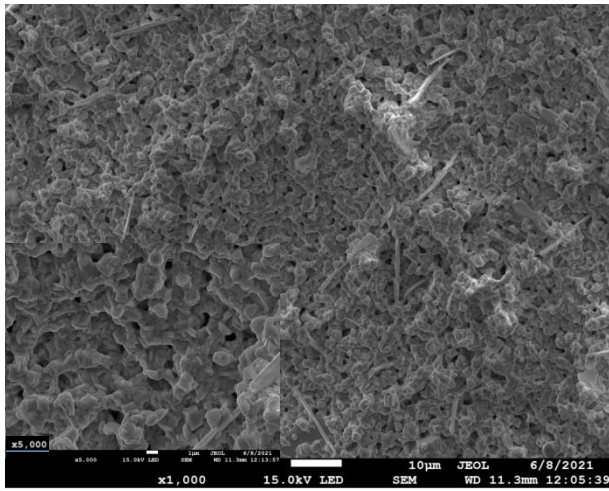
Związek	$x_{\text{Gd}^{3+}}$	$M_{\text{mol}} [\frac{\text{g}}{\text{mol}}]$	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	$\rho_{\text{teor}} [\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	χ^2	Rozmiar krystalitu [nm]
$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ Ref. [a]	0	2109,986	5,4699(3)	5,4924(3)	57,551(3)	1729,0(2)	8,106(1)	6,50	-
$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$		2109,986	5,4837(2)	5,4970(4)	57,447(4)	1731,7(2)	8,0932(7)	2,34	58
$\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	0,2	2099,640	5,4725(3)	5,4858(4)	57,531(4)	1727,2(2)	8,0747(8)	1,99	66
	0,4	2089,294	5,4773(3)	5,5026(4)	57,574(5)	1735,2(2)	7,9975(9)	1,68	33
	0,6	2078,948	5,4695(3)	5,4978(5)	57,591(8)	1731,8(3)	7,974(2)	1,47	36

Analizując parametry komórki elementarnej zauważa się, iż ich zmiany objętości wykazują tendencję wzrostową ze wzrostem udziału domieszki. Wraz ze wzrostem poziomu gadolinu, dla przyjętego zakresu koncentracji (od $x = 0,2$ do $x = 0,6$) objętość komórki elementarnej $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ nieznacznie zwiększa się dla $x = 0,4$, przy czym wydłużeniu stałej sieci (b) towarzyszy mniej współmierne skrócenie stałej sieci (a), zaś ani kierunkowych, ani znacznych zmian stałej (c) nie stwierdza się. Ponadto wzrastające stężenie jonów gadolinu Gd^{3+} powoduje nieznaczne, ale stopniowe zmniejszanie się gęstości teoretycznej badanych materiałów ceramicznych (obliczonej na podstawie wzoru (22)).

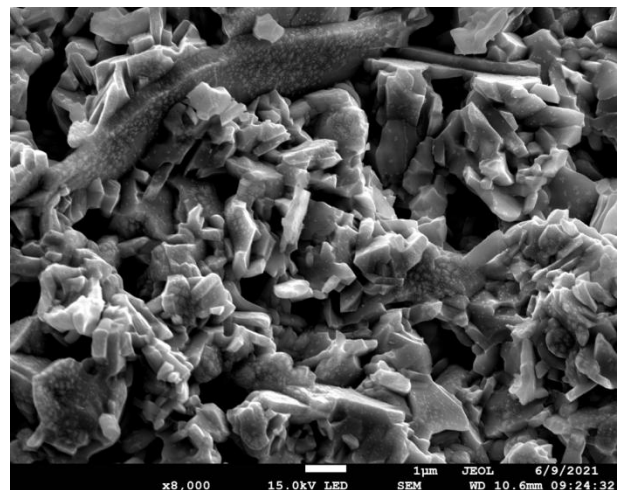
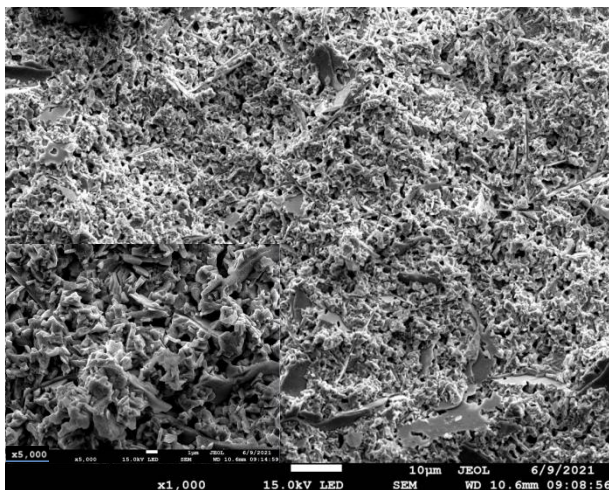
9.2 MIKROSTRUKTURA ORAZ ANALIZA SKŁADU CHEMICZNEGO CERAMIKI $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ DLA $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Omawiane materiały ceramiczne $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ zostały poddane analizie mikrostrukturalnej przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego firmy JEOL JSM-7100F TTL LV. Badania zostały przeprowadzone zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 5. Uzyskane zdjęcia mikrostruktury przedstawiono na rysunku 97.

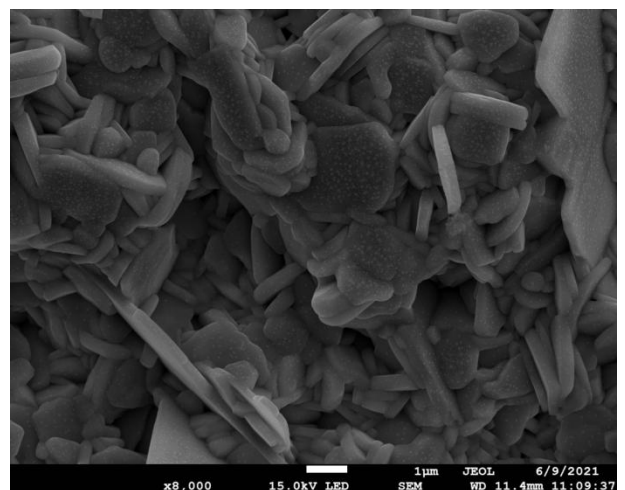
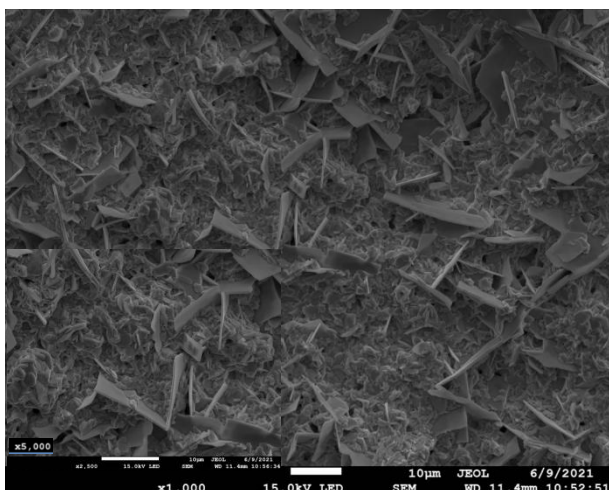
Jak omówiono w rozdziale 7, bazowy materiał $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ charakteryzuje się typową dla faz Aurivilliusa budową ziaren. Płytki, dość gęsto upakowane, nakładają się na siebie a pęknięcia powstałe podczas przełamywania próbek następują poprzez ziarna, co może być przejawem dobrze spieczonych i trwałych ziaren z ostro zarysowanymi granicami ziaren. Wprowadzenie domieszki gadolinu Gd^{3+} powoduje drastyczną zmianę w wyglądzie mikrostruktury przełamów badanych materiałów ceramicznych. Dla próbki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ z zawartością jonów gadolinu w ilości $x = 0,2$ wyraźnie widać, że kształt płytek zmienia się na zaokrąglony a rozmieszczenie ziaren jest dość chaotyczne. Warto podkreślić, że liczba porów ceramiki domieszkowanej stopniowo zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości domieszki. Rozmiar ziaren dla wszystkich ceramik jest niejednorodny. Dla materiału z domieszką w ilości $x = 0,2$ widoczne jest występowanie pojedynczych dużych płytek. Ich udział w ogólnej licznie ziaren wzrasta wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora Gd^{3+} .



$\text{Bi}_{6,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ($x = 0,2$)



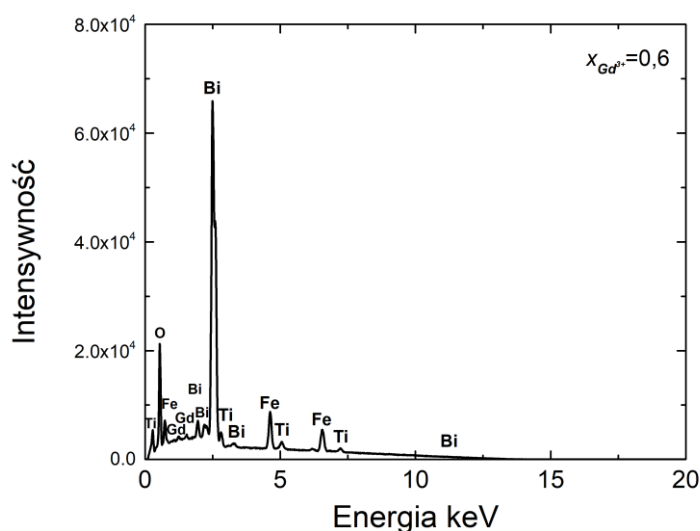
$\text{Bi}_{6,6}\text{Gd}_{0,4}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ($x = 0,4$)



$\text{Bi}_{6,4}\text{Gd}_{0,6}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ($x = 0,6$)

Rys.97. Mikrostruktura przelamów materialów ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$
(Powiększenie $x1000$, $x5000$ (wstawki), $x8000$)

Omawiane materiały ceramiczne poddano również mikroanalizie rentgenowskiej (EDS). Pomiary wykluczyły udział jakichkolwiek obcych faz lub zanieczyszczeń. Przykładowe widmo EDS (dla ceramiki $\text{Bi}_{6,4}\text{Gd}_{0,6}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$) przedstawia rysunek 98.



Rys.98. Przykładowa mikroanaliza rentgenowska (ceramiki $\text{Bi}_{6,4}\text{Gd}_{0,6}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$)

Tabela 21. Teoretyczne i eksperymentalne zawartości procentowe tlenków ceramiek $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$

Zawartość domieszki Gd^{3+}	$\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$			
	Tlenek	Teoretyczna zawartość tlenków (%)	Oznaczona zawartość tlenków z EDS (pow. 1000) (%)	Bezwzględna różnica wartości oznaczonej i teoretycznej (pkt %)
$x = 0,2$	Bi_2O_3	76	77	1
	Gd_2O_3	2	3	1
	TiO_2	11	10	1
	Fe_2O_3	11	10	1
$x = 0,4$	Bi_2O_3	74	75	1
	Gd_2O_3	3	5	2
	TiO_2	12	10	2
	Fe_2O_3	11	10	1
$x = 0,6$	Bi_2O_3	72	72	0
	Gd_2O_3	5	7	2
	TiO_2	12	10	2
	Fe_2O_3	11	11	0

Procentową zawartość poszczególnych pierwiastków (w przeliczeniu na tlenki) w omawianych materiałach umieszczono w tabeli 21. W przypadku wszystkich otrzymanych materiałów, mikroanaliza składu chemicznego potwierdziła założoną na początku procesu technologicznego stechiometrię teoretyczną. Niewielkie odchylenia wartości teoretycznych od oznaczonych (rzeczywistych) mieści się w granicach błędu stosowanej metody.

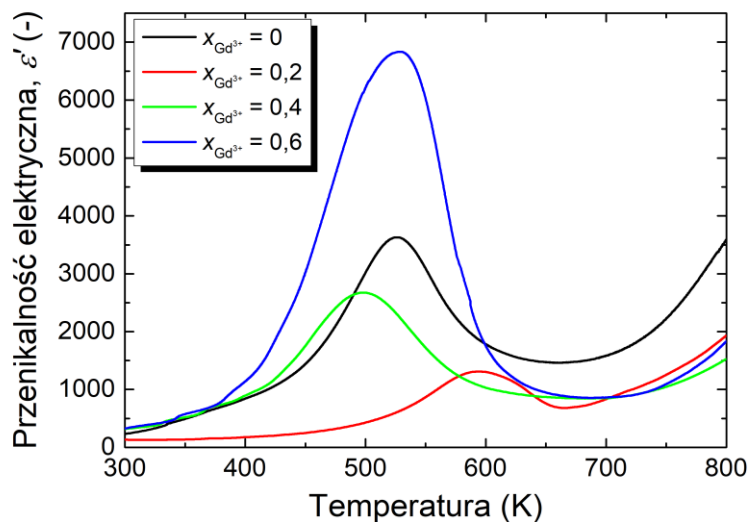
9.3 WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE CERAMIKI $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ DLA $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Celem zbadania właściwości elektrycznych ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ domieszkowanej jonami gadolinu dokonano pomiarów przenikalności elektrycznej ε' w zależności od temperatury dla kilku wybranych częstotliwości pola pomiarowego z zakresu $f = (1-1000)\text{kHz}$ (metodyka pomiarów oraz sposób przygotowania materiałów do pomiarów dielektrycznych została opisana w rozdziale 5).

9.3.1 Przenikalność elektryczna

Równoważnie jak w przypadku badania wpływu heterowalencyjnej domieszki strontu Sr^{2+} na właściwości elektryczne ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ (rozdział 8), badania dielektryczne dla próbek zawierających homowalencyjną domieszkę gadolinu Gd^{3+} zostały przeprowadzone zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 5.

Celem zbadania właściwości dielektrycznych ceramiki bazowej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ domieszkowanej jonami gadolinu wyznaczono charakterystyki przenikalności elektrycznej od temperatury zmierzone w polu pomiarowym o częstotliwościach z zakresu $f = (1-1000)\text{Hz}$. Rysunek 99 przedstawia temperaturowe charakterystyki części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$, które zostały zmierzone w polu pomiarowym o wartości $f = 1\text{kHz}$, w zakresie temperatur $T = (300-800)\text{K}$.



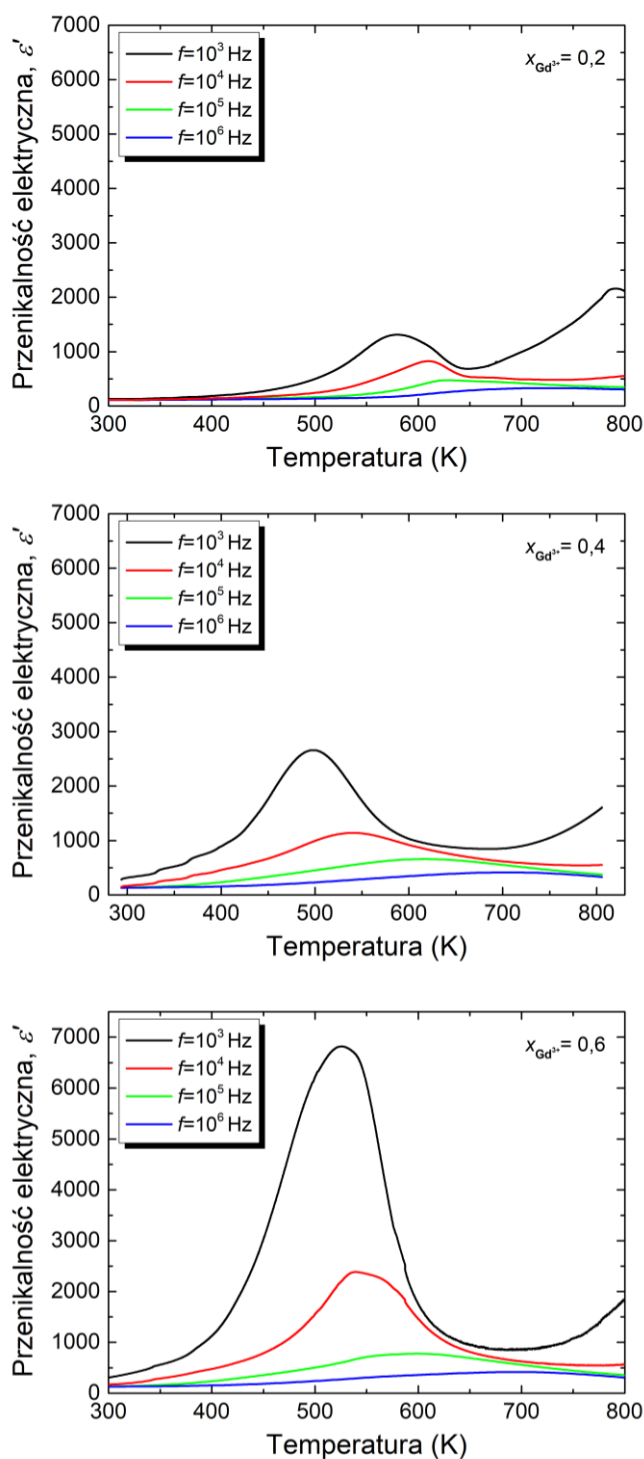
Rys.99. Charakterystyki temperaturowe części rzeczywistej przenikalności elektrycznej zmierzone w materiałach ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$ w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 1\text{kHz}$

Domieszka gadolinu powoduje nieukierunkowane zmiany zarówno w wartościach przenikalności elektrycznej, a szczególności jej wartości maksymalnej jak i temperatury występowania jej maksimum. Wprowadzenie domieszki w ilości $x = 0,2$ powoduje spadek ε'_{max} oraz przesunięcie temperatury jego występowania T_{max} w kierunku wyższych wartości. Natomiast dla domieszki $x = 0,4$ ε'_{max} ponownie wzrasta a jego temperatura przesuwa się z kolei w kierunku niższych wartości. Z kolei podwyższenie stężenia modyfikatora do poziomu $x = 0,6$ powoduje gwałtowny wzrost wartości części rzeczywistej przenikalności do wartości powyżej 6000. Odpowiadająca mu temperatura T_{max} ma praktycznie taką samą wartość jak w przypadku czystego związku $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ (tabela 22).

Tabela 22. Parametry elektryczne zmierzone w polu pomiarowym $f = 1\text{kHz}$ dla ceramiki dla ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

$\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$		
x	T_{max} [K]	ε'_{max}
0,2	579	1312
0,4	498	2674
0,6	529	6835

W celu porównania wpływu domieszki gadolinu na właściwości ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ przeanalizowano również przebiegi temperaturowych charakterystyk części rzeczywistej przenikalności elektrycznej zmierzone w kilku wybranych częstotliwościach pola pomiarowego (rysunek 100).



Rys.100. Zależność temperaturowa rzeczywistej części przenikalności elektrycznej ϵ' ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ dla częstotliwości pola pomiarowego $f = \{10^3, 10^4, 10^5, 10^6\}$ Hz

Analizując powyższe charakterystyki, widocznym jest brak przejścia fazowego, dla wszystkich badanych materiałów, w całym badanym zakresie temperatur oraz to, że wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego f wartość maksimum części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ε'_{max} maleje przesuując się jednocześnie ku wyższym wartościom temperatur. Systematyczne przesuwanie się maksimum ε'_{max} w kierunku wzrostu wartości temperatury (wraz ze wzmocnieniem częstotliwości pola pomiarowego f) reprezentuje relaksację dielektryczną [196]. Dane literaturowe przedstawiają, że dla faz Aurivilliusa nieuporządkowanie dipolowe oraz właściwości relaksacyjne związane są z błędami uporządkowania w sekwencji warstw perowskitopodobnych. Analizując dalej charakterystyki z rysunku 7.6 zauważa się, że dla niskich częstotliwości, wraz ze wzrostem zawartości jonów gadolinu, wzrasta znacznie wartość części rzeczywistej przenikalności elektrycznej (szczególnie dla domieszki $x = 0,6$). Dla wysokich częstotliwości zmiany są niewielkie.

W celu określenia ilościowego wpływu domieszki gadolinu na dyspersję, zarówno dla temperatury jak i dyspersji części rzeczywistej przenikalności elektrycznej skorzystano ze wzorów (63) oraz (64). W tabeli 23 zawarto podsumowujące informacje odczytane z charakterystyk zawartych na rysunku 100.

Tabela 23. Stopień dyspersji przenikalności elektrycznej $\Delta\varepsilon'_{max}$ oraz ΔT_{max} otrzymane dla ceramiki $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

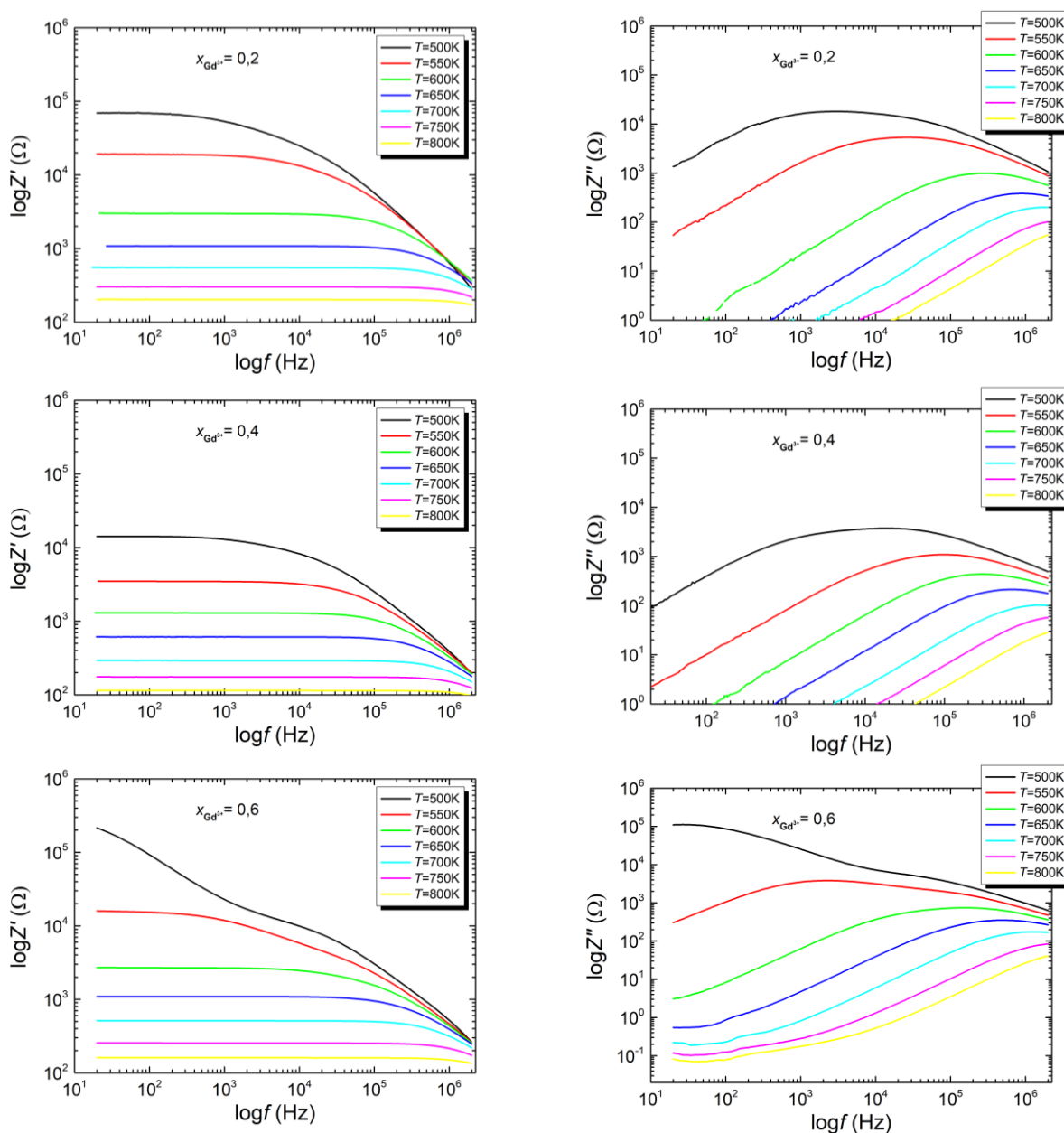
x	$Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$	
	$\Delta\varepsilon'_{max}$	ΔT_{max} [K]
0,2	982	149
0,4	2258	207
0,6	6417	167

Na krzywej $\varepsilon'(T)$ co prawda zarysowuje się minimum, którego wartość jest zależna od częstotliwości, ale odpowiadająca mu temperatura nie przesuwa się ku wyższym wartościom wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego. Fakt ten wiąże się najprawdopodobniej ze zmniejszeniem gęstości ładunku przestrzennego spowodowanej wprowadzeniem domieszki homowalencyjnej.

9.3.2 Spektroskopia impedancyjna

Celem określenia wkładów różnych elektrycznie aktywnie obszarów mikrostruktury do makroskopowej odpowiedzi elektrycznej materiałów $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ domieszkowanych jonami gadolinu Gd^{3+} dokonano pomiarów spektroskopii impedancyjnej. Zastosowana metodyka została opisana w rozdziale 5 a procedura badawcza była taka sama jak przy pomiarach dokonywanych dla bazowej ceramiki oraz ceramiki domieszkowanej jonami strontu.

Pierwszym krokiem badań impedancyjnych było wyznaczenie częstotliwościowej zależności części rzeczywistej i urojonej impedancji w zakresie temperatur $T = (475-800)\text{K}$ i częstotliwości $f = 20\text{Hz} - 2\text{MHz}$. Wyniki przedstawia rysunek 101.



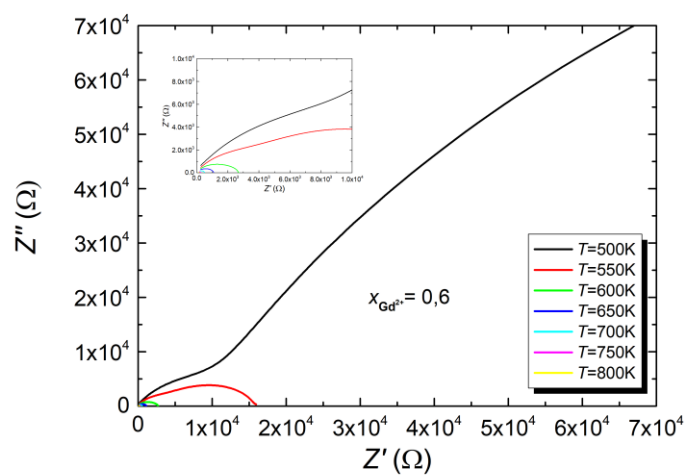
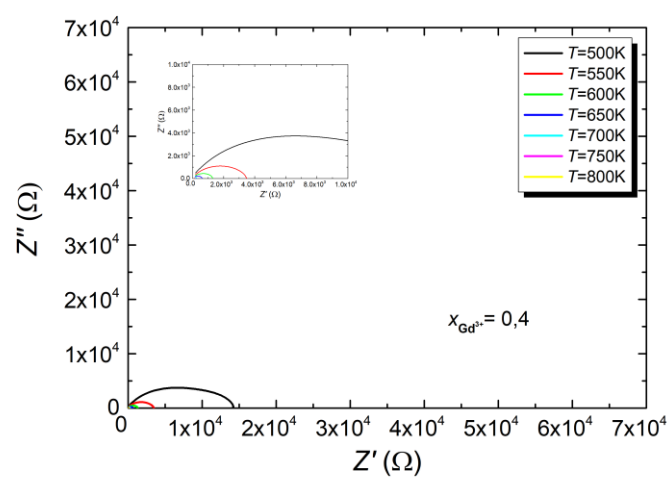
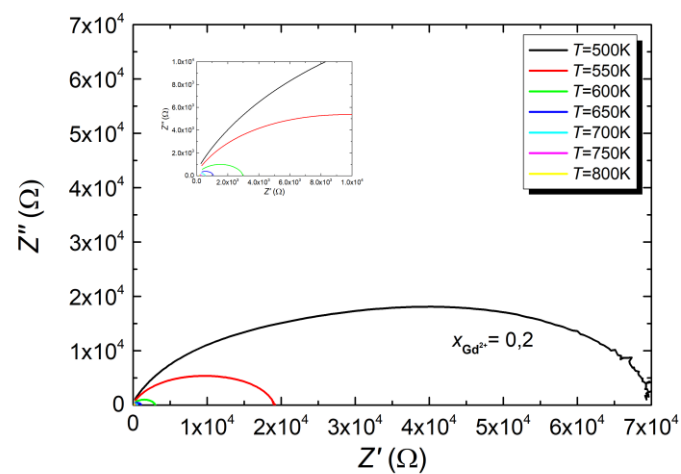
Rys.101. Częstotliwościowa zależność części (a) rzeczywistej i (b) urojonej składowej impedancji materiałów ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$

Analizując wykresy $\log Z'(\log f)$ zauważa się, że po wprowadzeniu domieszki gadolinu do ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ wartości części rzeczywistej impedancji maleją wraz ze wzrostem temperatury tak jak to było w przypadku ceramiki niedomieszkowanej. Dla materiału zawierającego domieszkę jonów gadolinu w ilości $x = 0,6$, w temperaturze $T = 500\text{K}$ zauważa się zarys niewielkiego i silnie rozmytego maksimum lokalnego w zakresie niskich częstotliwości. Ze wzrostem temperatury krzywe wypłaszczają się. Powyżej częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ dla wszystkich domieszek gadolinu, zauważa się znaczną dyspersję części rzeczywistej impedancji. W temperaturach powyżej około $T = 600\text{K}$, dla niskich częstotliwości, część rzeczywista impedancji jest praktycznie niezależna od częstotliwości.

Analizując natomiast zależności $\log Z''(\log f)$, dla domieszki jonów gadolinu $x = 0,2$ oraz $x = 0,4$ zauważa się, że w zakresie niskich częstotliwości krzywe mają tendencję rosnącą osiągając rozmyte maksimum, które wraz ze wzrostem temperatury przesuwa się ku wyższym wartościom częstotliwości, wykazując jednocześnie silne rozmycie. Charakter krzywych zmienia się dla zawartości modyfikatora Gd^{3+} $x = 0,6$. W tym przypadku, w temperaturze $T = 500\text{K}$, w zakresie częstotliwości $f = 1\text{kHz}$ zauważalny jest jedynie punkt przegięcia. Dla temperatur wyższych krzywa $\log Z''(\log f)$ osiąga rozmyte maksimum.

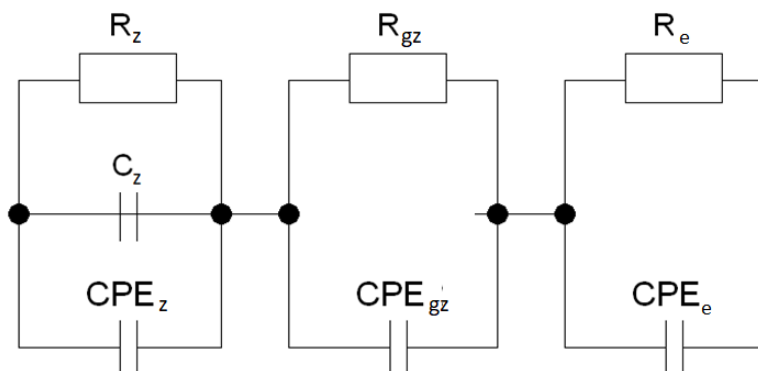
Punkty pomiarowe zarówno charakterystyk $\log Z'(\log f)$ jak i $\log Z''(\log f)$ układają się w gładkie krzywe, co pozwala domniemywać, że pomiary zostały dokonane poprawnie. Celem uzyskania całkowitej pewności co do spójności danych pomiarowych, przeprowadzono test spójności w oparciu o równania Kramersa-Kroninga. Wartości residuów, których wzory podano w rozdziale 7 (42,43), nie przekraczały 5%. Można więc było przystąpić do dalszej analizy wyników. W pierwszym etapie, podobnie jak dla ceramiki czystej oraz domieszkowanej jonami strontu, wykreślono zależności Nyquista dla wszystkich próbek zawierających domieszkę gadolinu (rysunek 102).

Analizując wykresy zauważa się, w przypadku próbki zawierającej domieszkę gadolinu w ilości $x = 0,2$ oraz $x = 0,4$ zależność Nyquista ma postać zdeformowanego półokręgu. Dla największego stężenia modyfikatora wprowadzonego do ceramiki bazowej, w niskich temperaturach, obserwuje się dwa półokręgi.



Rys.102. Charakterystyka zależności części urojonej impedancji (Z'') od części rzeczywistej impedancji (Z') materiałów ceramicznych $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$

Próby opisu zależności $Z''(Z')$ przy pomocy zastępczego elektrycznego układu stosowanego zarówno w przypadku czystej ceramiki jak i ceramiki domieszkowanej jonami strontu nie dały zadowalających rezultatów. Dlatego układ ten zmodyfikowano dodając do niego jeszcze jeden zmodyfikowany element Voigta (rysunek 103). Dodatkowy element Voigta opisuje obszar przyelektrodowy, który najwyraźniej w przypadku próbek domieszkowanych jonami gadolinu pełni ważniejszą funkcję niż miało to miejsce w przypadku ceramiki bazowej jak i domieszkowanej jonami strontu.



Rys.103. Układ zastępczy służący do opisu właściwości elektrycznych ceramiki $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Taka modyfikacja układu zastępczego pozwoliła uzyskać dobrą jakość dopasowania, w wyniku którego uzyskano wartości oporności i pojemności ziaren oraz granic ziarnowych.

W tabeli 24 ((a), (b), (c)) przedstawiono przykładowe wartości parametrów elektrycznego układu równoważnego w dwóch wybranych temperaturach dla ceramik domieszkowanych jonami gadolinu w ilościach $x = (0,2, 0,4, 0,6)$.

Tabela 24(a). Parametry elementów składowych zastosowanego obwodu elektrycznego dla odpowiedzi impedancyjnej ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x=0,2$ w temperaturach $T=750\text{K}$ i $T=550\text{K}$

Element	Parametr	Temperatura [K]	
		$T = 750\text{K}$	$T = 550\text{K}$
R_z	Wartość [Ω]	99	18994
	Błąd względny [Ω]	3,40	1426,5
	Błąd bezwzględny [%]	3,43	7,51
CPE-T	Wartość [F]	$7,61 \cdot 10^{-9}$	$4,62 \cdot 10^{-18}$
	Błąd względny [F]	$1,19 \cdot 10^{-10}$	$4,06 \cdot 10^{-18}$
	Błąd bezwzględny [%]	2,43	87,785
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,999	0,265
	Błąd względny [a.u.]	0,054	0,068633
	Błąd bezwzględny [%]	5,41	26,04
C	Wartość [F]	$1,04 \cdot 10^{-10}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$
	Błąd względny [F]	$3,01 \cdot 10^{-12}$	$1,07 \cdot 10^{-9}$
	Błąd bezwzględny [%]	2,90	9,31
R_{gz}	Wartość [Ω]	202,6	37051
	Błąd względny [Ω]	3,4126	3951,7
	Błąd bezwzględny [%]	1,6844	10,67
CPE-T	Wartość [F]	$9,37 \cdot 10^{-10}$	$5,68 \cdot 10^{-9}$
	Błąd względny [F]	$1,90 \cdot 10^{-11}$	$1,59 \cdot 10^{-9}$
	Błąd bezwzględny [%]	2,03	27,94
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,933	0,804
	Błąd względny [a.u.]	0,001	0,038
	Błąd bezwzględny [%]	0,12	4,67
R_e	Wartość [Ω]	0,670	13207
	Błąd względny [Ω]	0,048	2456,3
	Błąd bezwzględny [%]	7,21	16,80
CPE-T	Wartość [F]	$4,10 \cdot 10^{-18}$	$1,99 \cdot 10^{-9}$
	Błąd względny [F]	$1,71 \cdot 10^{-18}$	$2,10 \cdot 10^{-10}$
	Błąd bezwzględny [%]	41,70	10,583
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,498	0,821
	Błąd względny [a.u.]	0,026	0,016
	Błąd bezwzględny [%]	5,22	1,96
	χ^2	$6,37 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$

Tabela 24(b). Parametry elementów składowych zastosowanego obwodu elektrycznego dla odpowiedzi impedancyjnej ceramiki $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla ((b) $x=0,4$ w temperaturach $T=750K$ i $T=550K$

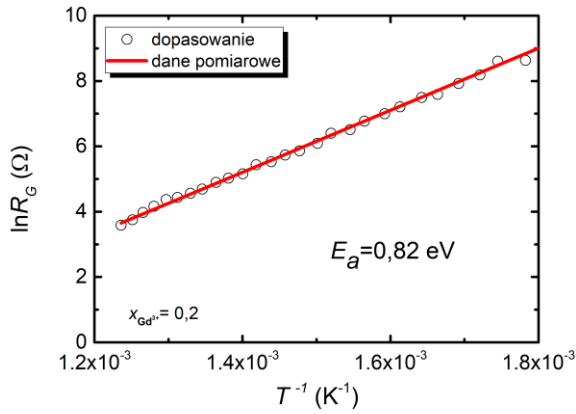
Element	Parametr	Temperatura [K]	
		$T = 750K$	$T = 550K$
R_z	Wartość [Ω]	54,11	2100
	Błąd względny [Ω]	8,1112	480,59
	Błąd bezwzględny [%]	14,99	22,90
CPE-T	Wartość [F]	$1,04 \cdot 10^{-9}$	$9,48 \cdot 10^{-9}$
	Błąd względny [F]	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$2,58 \cdot 10^{-9}$
	Błąd bezwzględny [%]	17,11	27,20
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,912	0,7813
	Błąd względny [a.u.]	0,098	0,0267
	Błąd bezwzględny [%]	10,70	3,41
C	Wartość [F]	$3,42 \cdot 10^{-10}$	$4,15 \cdot 10^{-11}$
	Błąd względny [F]	$1,94 \cdot 10^{-11}$	$1,29 \cdot 10^{-10}$
	Błąd bezwzględny [%]	5,67	32,17
R_{gz}	Wartość [Ω]	19,00	892,4
	Błąd względny [Ω]	2,34	297,52
	Błąd bezwzględny [%]	12,31	33,34
CPE-T	Wartość [F]	$9,64 \cdot 10^{-12}$	$3,29 \cdot 10^{-8}$
	Błąd względny [F]	$1,81 \cdot 10^{-13}$	$3,53 \cdot 10^{-9}$
	Błąd bezwzględny [%]	18,1	10,72
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,996	0,858
	Błąd względny [a.u.]	0,2382	0,0288
	Błąd bezwzględny [%]	23,92	3,36
R_e	Wartość [Ω]	111,9	291,9
	Błąd względny [Ω]	20,898	32,09
	Błąd bezwzględny [%]	18,676	21,63
CPE-T	Wartość [F]	$6,04 \cdot 10^{-9}$	$8,04 \cdot 10^{-9}$
	Błąd względny [F]	$1,04 \cdot 10^{-10}$	$2,73 \cdot 10^{-9}$
	Błąd bezwzględny [%]	1,72	83,64
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,788	0,822
	Błąd względny [a.u.]	0,09	0,08
	Błąd bezwzględny [%]	11,40	10,22
	χ^2	$5,74 \cdot 10^{-7}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$

Tabela 24(c). Parametry elementów składowych zastosowanego obwodu elektrycznego dla odpowiedzi impedancyjnej ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x=0,6$ w temperaturach $T=750\text{K}$ i $T=550\text{K}$

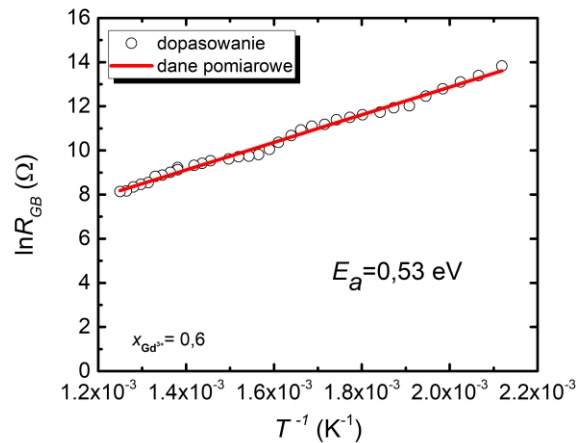
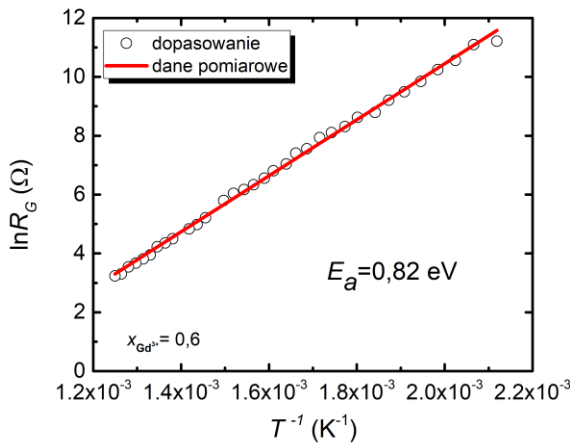
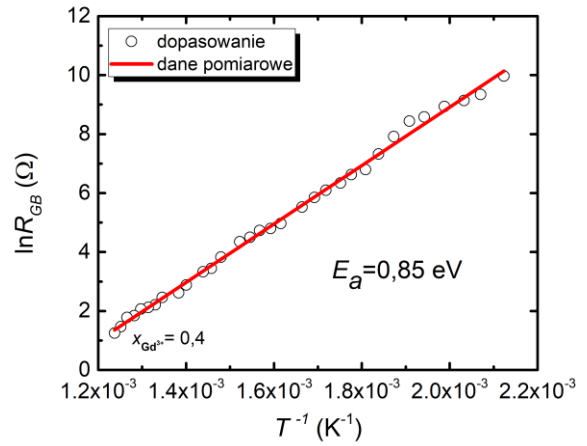
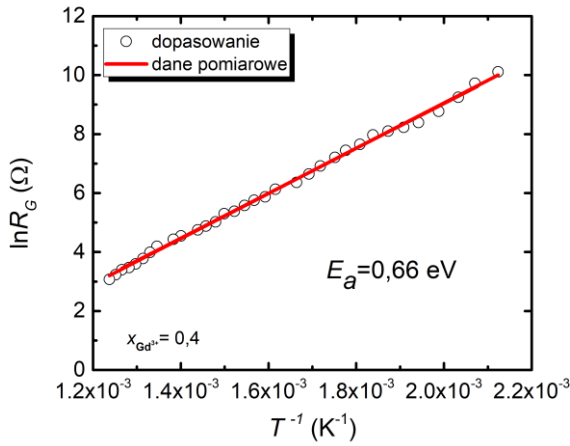
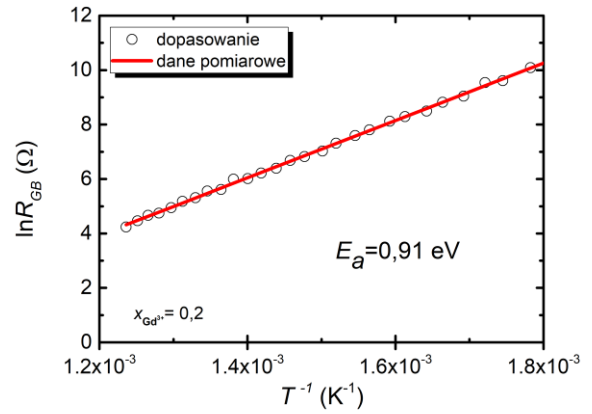
Element	Parametr	Temperatura [K]	
		$T = 750\text{K}$	$T = 550\text{K}$
R_g	Wartość [Ω]	51,76	5536
	Błąd względny [Ω]	10,18	349,72
	Błąd bezwzględny [%]	19,67	6,32
CPE-T	Wartość [F]	$2,64 \cdot 10^{-9}$	$2,75 \cdot 10^{-7}$
	Błąd względny [F]	$8,02 \cdot 10^{-10}$	$8,36 \cdot 10^{-8}$
	Błąd bezwzględny [%]	30,374	30,46
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,99	0,5082
	Błąd względny [a.u.]	0,009	0,022965
	Błąd bezwzględny [%]	0,91	4,52
C	Wartość [F]	$8,60 \cdot 10^{-17}$	$1,43 \cdot 10^{-10}$
	Błąd względny [F]	$7,98 \cdot 10^{-18}$	$1,31 \cdot 10^{-11}$
	Błąd bezwzględny [%]	9,28	9,17
R_{gz}	Wartość [Ω]	6820,8	110353
	Błąd względny [Ω]	757,29	2214,08
	Błąd bezwzględny [%]	11,10	2,01
CPE-T	Wartość [F]	$2,87 \cdot 10^{-7}$	$2,17 \cdot 10^{-9}$
	Błąd względny [F]	$2,40 \cdot 10^{-8}$	$2,68 \cdot 10^{-10}$
	Błąd bezwzględny [%]	8,36	12,353
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,64274	0,89
	Błąd względny [a.u.]	0,39198	0,09
	Błąd bezwzględny [%]	60,99	10,11
R_e	Wartość [Ω]	120,8	10353
	Błąd względny [Ω]	13,923	358,58
	Błąd bezwzględny [%]	11,53	3,46
CPE-T	Wartość [F]	$6,22 \cdot 10^{-10}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$
	Błąd względny [F]	$4,75 \cdot 10^{-11}$	$2,00 \cdot 10^{-9}$
	Błąd bezwzględny [%]	7,64	1,72
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,981	0,7189
	Błąd względny [a.u.]	0,007	0,0063
	Błąd bezwzględny [%]	0,71	0,8706
	χ^2	0,0000088	0,000012

W kolejnym kroku wyznaczono charakterystyki $\ln R_G(1/T)$ oraz $\ln R_{GB}(1/T)$ (rysunek 104).

a)



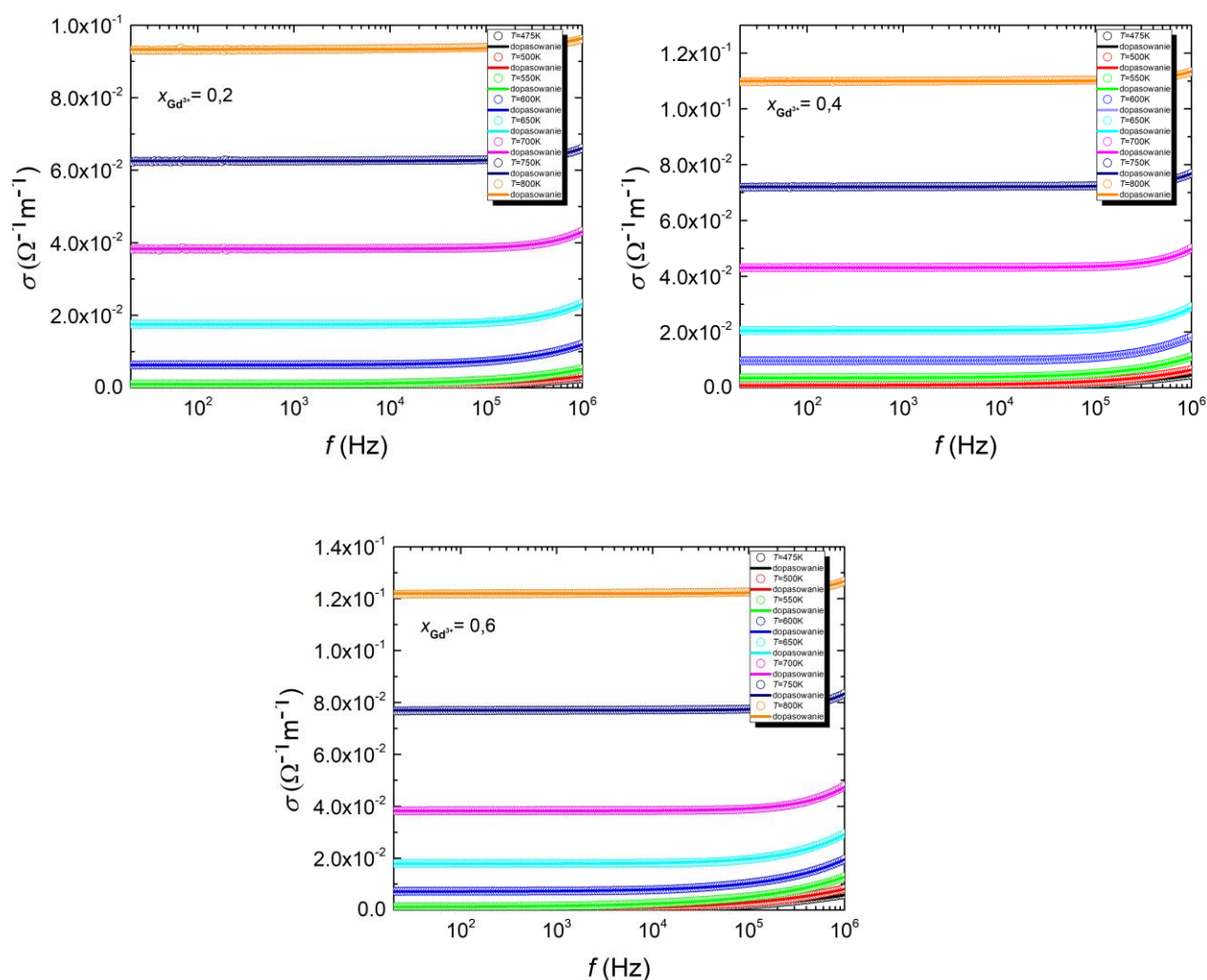
b)



Rys.104. Zależność logarytmu naturalnego z (a) wartości oporności ziaren R_G i (b) granic ziarnowych R_{GB} otrzymanych z analizy spektrów imedancyjnych w funkcji odwrotności temperatury dla ceramiki $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$

Analizując rysunek 104 zauważa się, że w przypadku domieszkowania ceramiki bazowej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ jonami gadolinu, zależności zarówno $\ln R_G(1/T)$ jak i $\ln R_G(1/T)$ są opisane pojedynczą linią, a więc procesy zachodzące w ziarnach i granicach ziarnowych mają charakter aktywacyjny. Dzięki temu, w oparciu o zależność Arrheniusa (45) wyznaczono energię aktywacji procesów przewodnictwa, które zachodzą w ziarnach i granicach ziarnowych. Widać, że wraz ze wzrostem stężenia gadolinu energia aktywacji procesów przewodnictwa w ziarnach wzrasta, natomiast w granicach ziarnowych maleje. Można powiedzieć, że wartości energii aktywacji dla ziaren i granic ziarnowych są porównywalne a więc za proces przewodnictwa odpowiadają oba elementy mikrostruktury.

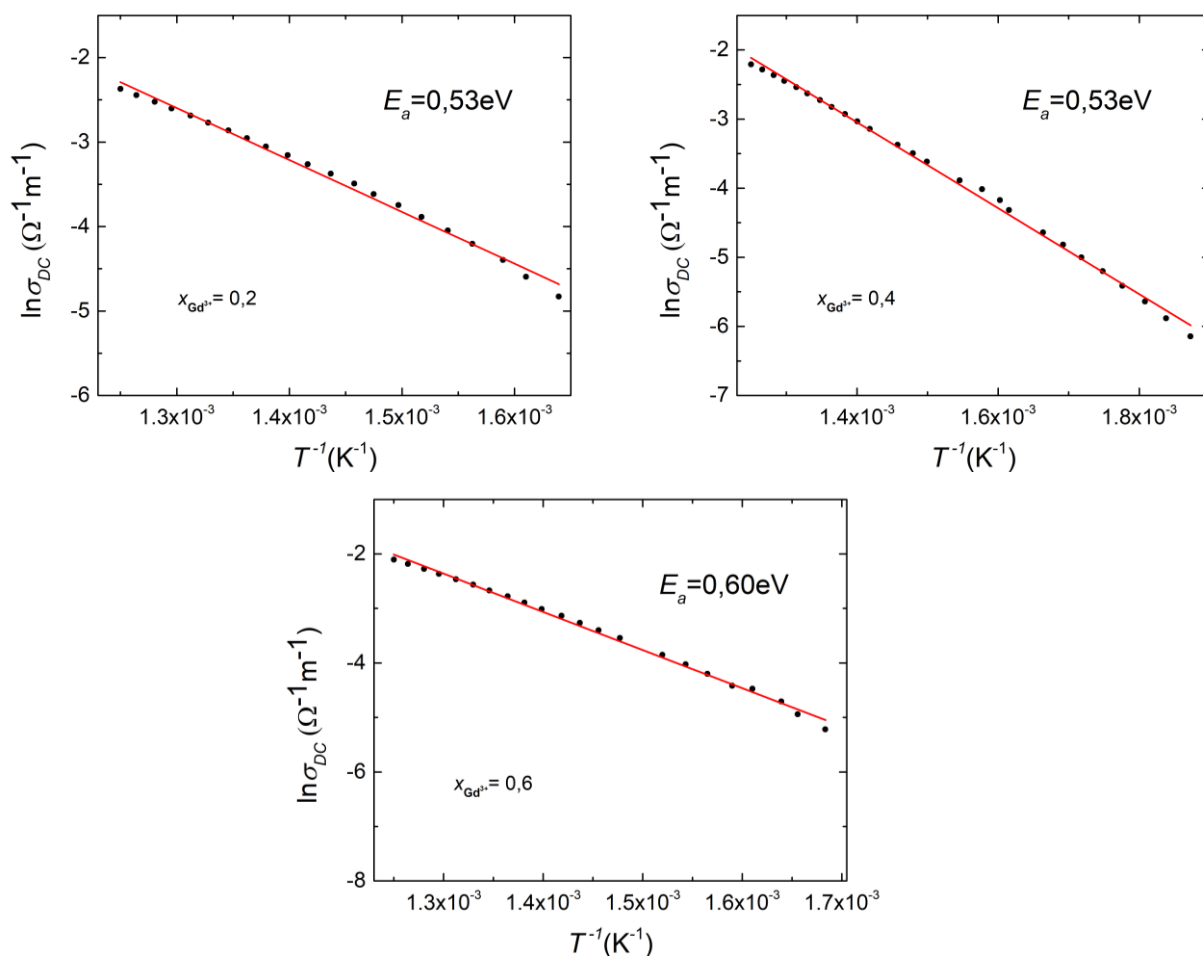
Na zakończenie analizy danych impedancyjnych, w oparciu o wzór (46), wyznaczono częstotliwościowe zależności przewodności w wybranym zakresie temperatur (rysunek 105).



Rys.105. Zależność częstotliwościowa przewodności właściwej ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Analizując powyższe krzywe można wyróżnić dwa regiony – zakres niskich częstotliwości oraz zakres wysokich częstotliwości. W pierwszym zakresie przewodnictwo ma praktycznie stałą wartość, jest to obszar gdzie główną rolę pełni przewodnictwo stałoprądowe. Związane jest ono w głównej mierze z przemieszczaniem się nośników ładunku. W drugim regionie z kolei dominuje przewodnictwo zmiennoprądowe, w zakresie którego występuje hoppingowy mechanizm przewodzenia, w którym to ładunki przeskakują pomiędzy minimami przestrzennie zmieniającego się potencjału sieci krystalicznej.

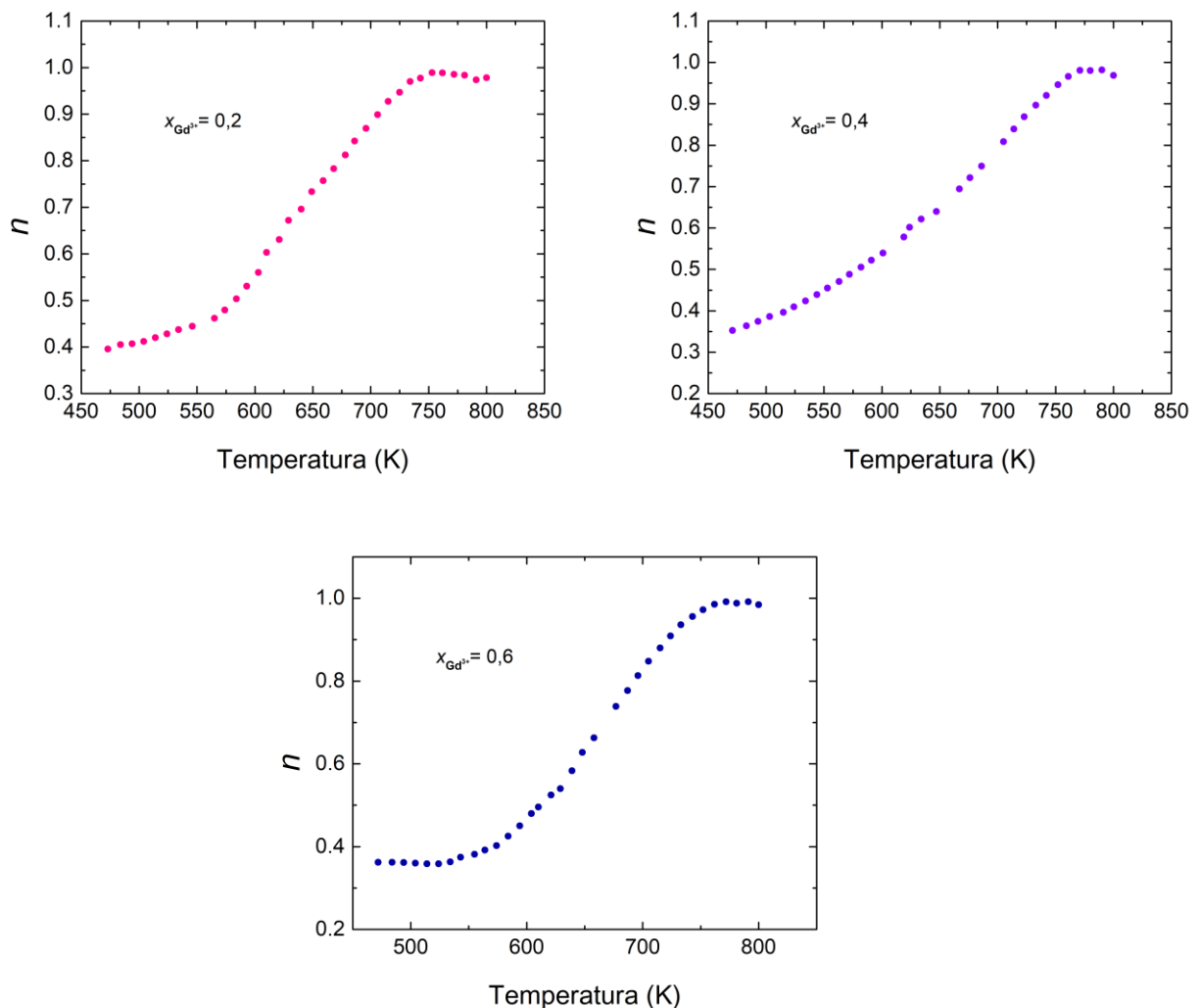
W tym przypadku, podobnie jak w przypadku czystej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ oraz materiałów domieszkowanych heterowalencyjną domieszką strontu, zależność częstotliwościową przewodnictwa można opisać prawem Jonschera (47), którego dopasowanie do otrzymanych wyników $\ln\sigma(f)$ pozwoliło wyznaczyć wartości przewodnictwa stałoprądowego oraz wykładnika n (rysunek 106 i 107).



Rys.106. Zależność przewodnictwa stałoprądowego wyznaczonego w oparciu o prawo Jonschera $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Liniowość zależności logarytmu naturalnego z części stałoprądowej przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury ($\ln\sigma_{DC}(T^{-1})$) pozwoliła na zastosowanie zależności Arrheniusa (45). Dzięki temu wyznaczono energie aktywacji procesu przewodnictwa stałoprądowego, która wynosi $E_a = 0,53\text{eV}$ dla ceramiki zawierającej domieszkę gadolinu w ilości $x = 0,2$ i $x = 0,4$. Natomiast w przypadku zawartości gadolinu $x = 0,6$ wartość dyskutowanej energii aktywacji wzrasta do poziomu $E_a = 0,6\text{eV}$.

Ważną rolę w procesie określania mechanizmu przewodnictwa dostarcza wykładnik n z prawa Jonschera. Charakterystyki temperaturowe wykładnika n dla materiałów ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ przedstawia rysunek 107.



Rys.107. Temperaturowa zależność wykładnika n z prawa Jonschera wyznaczone dla materiałów ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Jak mówi prawo Jonschera, wykładnik n jest miarą stopnia interakcji pomiędzy ładunkiem a otoczeniem. Mianowicie dostarcza on informacji jaki mechanizm transportu ładunku występuje w badanych materiałach. W przypadku, w którym wraz ze wzrostem temperatury

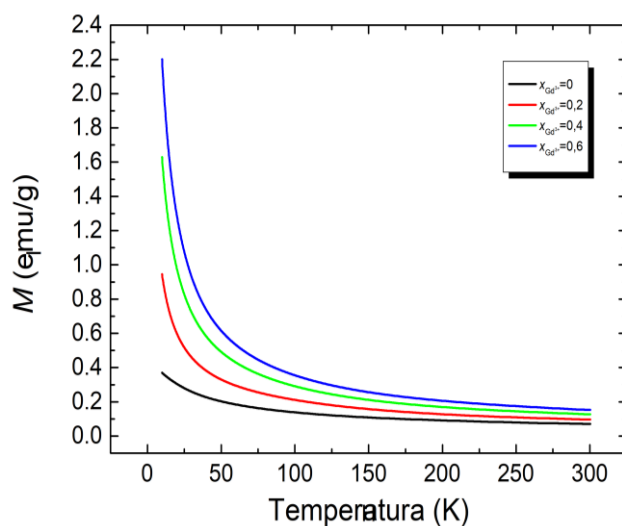
wzrasta również wartość współczynnika n , do opisu mechanizmu przewodzenia można zastosować model NSPT (non-overlapping small polaron tunneling). W modelu tym, powstają małe polarny, gdy nośnik ładunku (jako poruszające się elektrony w sieci) odkształca otaczającą sieć, a za przewodnictwo odpowiada proces tunelowania.

9.4 WŁAŚCIWOŚCI MAGNETOELEKTRYCZNE CERAMIKI

$\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ DLA $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

W niniejszej części dysertacji zbadane i omówione zostały podstawowe właściwości multiferroiczne wytworzonych materiałów ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$. Przy wyborze gadolinu jako domieszki homowalencyjnej dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, kierowano się założeniem, że użycie magnetycznie aktywnego jonu Gd^{3+} jako elementu wbudowującego się w miejsce bizmutu, może pozytywnie wpłynąć na właściwości magnetyczne materiału bazowego. Przyczyną tego może być różnica w rozmiarach promieni jonowych bizmutu Bi^{3+} i gadolinu Gd^{3+} (promień jonowy gadolinu jest mniejszy niż promień jonowy Bi^{3+}) oraz sprzężenie pomiędzy Gd^{3+} i Fe^{3+} .

Celem uzyskania wstępnych informacji o właściwościach magnetycznych, dokonano pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury w zewnętrznym polu magnetycznym o natężeniu $H = 10^4\text{Oe}$. Rezultat pomiarów przedstawia rysunek 108.



Rys.108. Temperaturowe zależności namagnesowania zmierzone w polu stałym $H=10^4\text{Oe}$ dla związków $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$

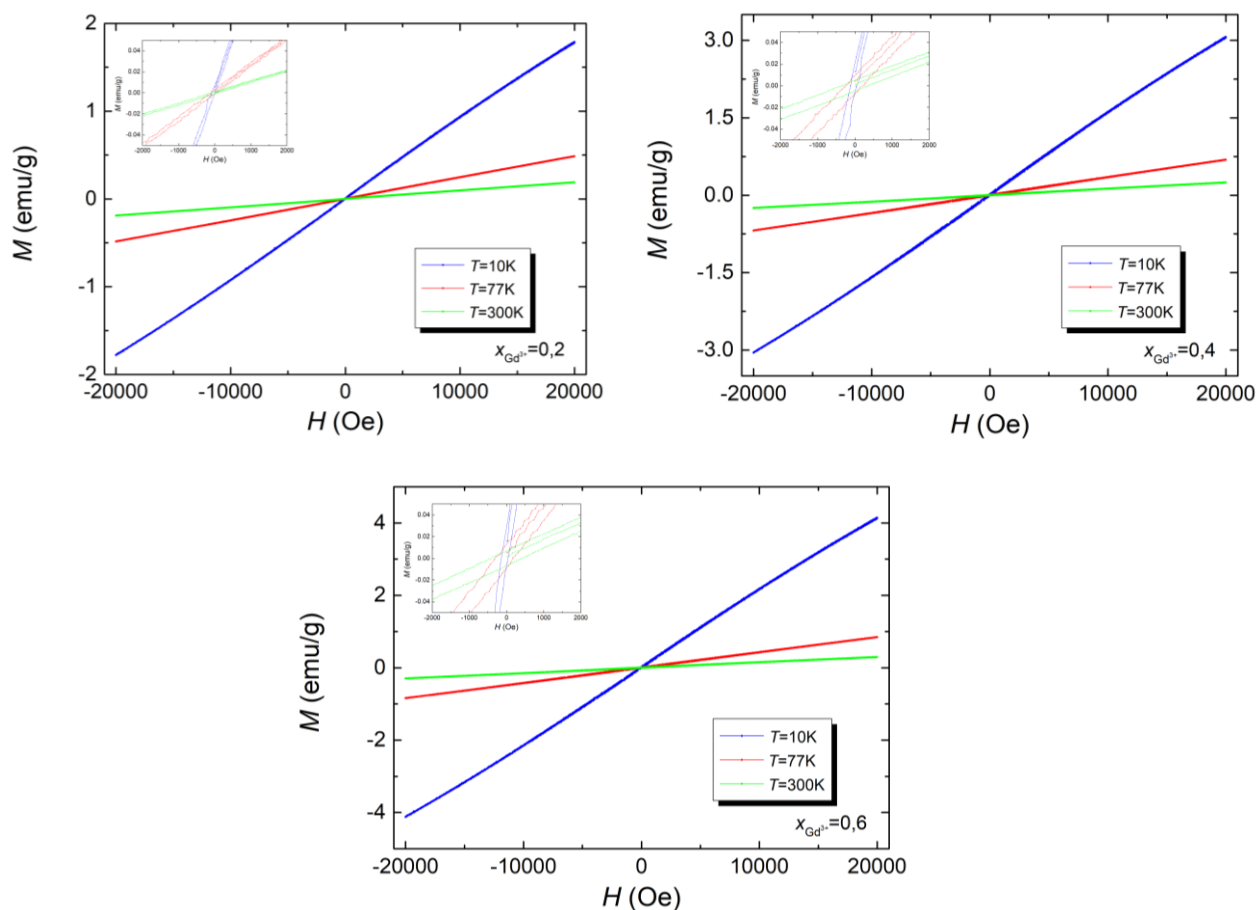
Analizując kształt krzywych zauważa się, że wraz ze zwiększeniem domieszki gadolinu Gd^{3+} ich charakter zmienia się z paramagnetycznego (dla $x = 0$) (rozdział 7), wykazującego możliwe porządkowanie antyferromagnetyczne w niskich temperaturach, do ferromagnetycznego dla wszystkich ilości domieszek gadolinu. Wraz ze wzrostem ilości modyfikatora zauważa się, co jest zgodne z założeniem, również wzrost wartości namagnesowania M . Wartości

namagnesowania w temperaturze $T = 10\text{K}$, w polu magnetycznym $H = 10\text{kOe}$, przedstawione są w tabeli 25.

Tabela 25. Wartości namagnesowania $M [\frac{\text{emu}}{\text{g}}]$ otrzymane dla temperatury $T = 10\text{K}$ w polu pomiarowym $H = 10\text{kOe}$

$x_{\text{Gd}^{3+}}$	0	0,2	0,4	0,6
$M_{\text{Gd}^{3+}}(10)$ [$\frac{\text{emu}}{\text{g}}$]	0,37	0,95	1,63	2,19

Celem dalszej analizy właściwości magnetycznych omawianych ceramicznych (dla poszczególnych ilości domieszki gadolinu $x_{\text{Gd}^{3+}}$) zbadano przebiegi namagnesowania w funkcji natężenia pola magnetycznego, czyli pętle histerezy w temperaturach $T = \{10, 77, 300\}\text{K}$ w zakresie pola pomiarowego $H = (-20-20)\text{kOe}$ (rysunek 109). Dla porównania, rysunek 110 przedstawia zależności namagnesowania M od przyłożonego pola magnetycznego o natężeniu H zbiorczo dla wszystkich składów w temperaturze odpowiednio wynoszącej $T = 10$, $T = 77$ oraz $T = 300\text{K}$.

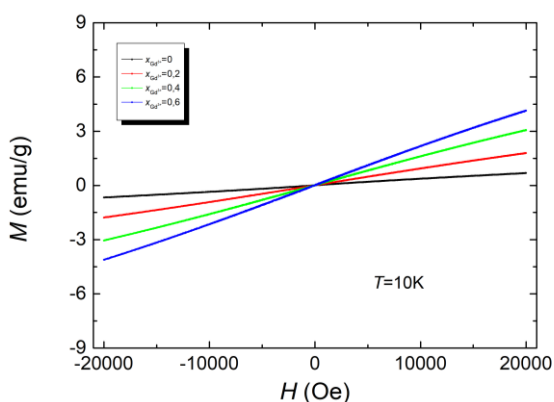


Rys.109. Zależność namagnesowania M od przyłożonego pola ($H = (-20\div 20)\text{kOe}$) zmierzona w temperaturach $T = \{10, 77, 300\}\text{K}$ badanych związków $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

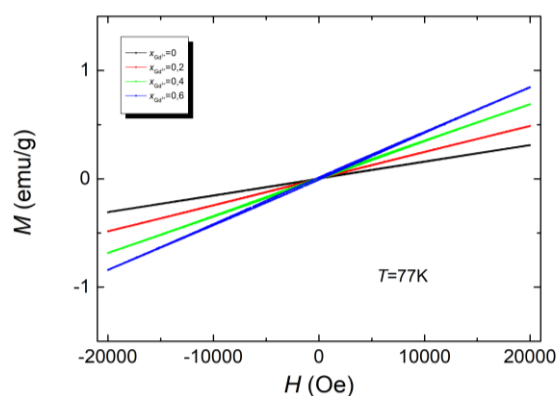
Kształt pętli histerezy dla większości ceramiek wykazuje niemalże liniową zależność co przemawia za antyferromagnetyczną naturą materiałów [197].

Można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury szerokość pętli histerezy zwiększa się dla wszystkich materiałów $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ z domieszką gadolinu w ilości $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$. Po wprowadzeniu do ceramiki bazowej modyfikatora Gd^{3+} w ilości $x = (0,4, 0,6)$ najszersze pętle histerezy obserwuje się dla temperatury $T = 77\text{K}$. W temperaturze pokojowej materiały te, wykazują szerszą pętlę histerezy aniżeli dla temperatury $T = 10\text{K}$ co wydaje się być dosyć zaskakujące. Jednoznacznie jednak widać, że domieszkowanie ceramiki bazowej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ jonami homowalencyjnymi (Gd^{3+}) poprawia właściwości magnetyczne. Najszerszą pętlą histerezy cechuje się ceramika $\text{Bi}_{6,6}\text{Gd}_{0,4}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ oraz ceramika $\text{Bi}_{6,4}\text{Gd}_{0,6}\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ w temperaturze pokojowej $T = 300\text{K}$ co przemawia za typowo ferromagnetyczną naturą tych materiałów. Materiały te nie osiągają jednakże nasycenia w polu magnetycznym o natężeniu $H = (-20-20)\text{kOe}$.

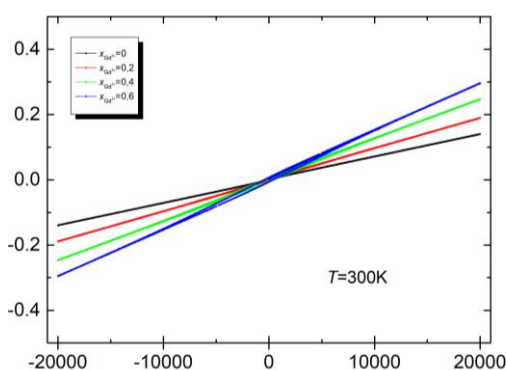
a)



b)



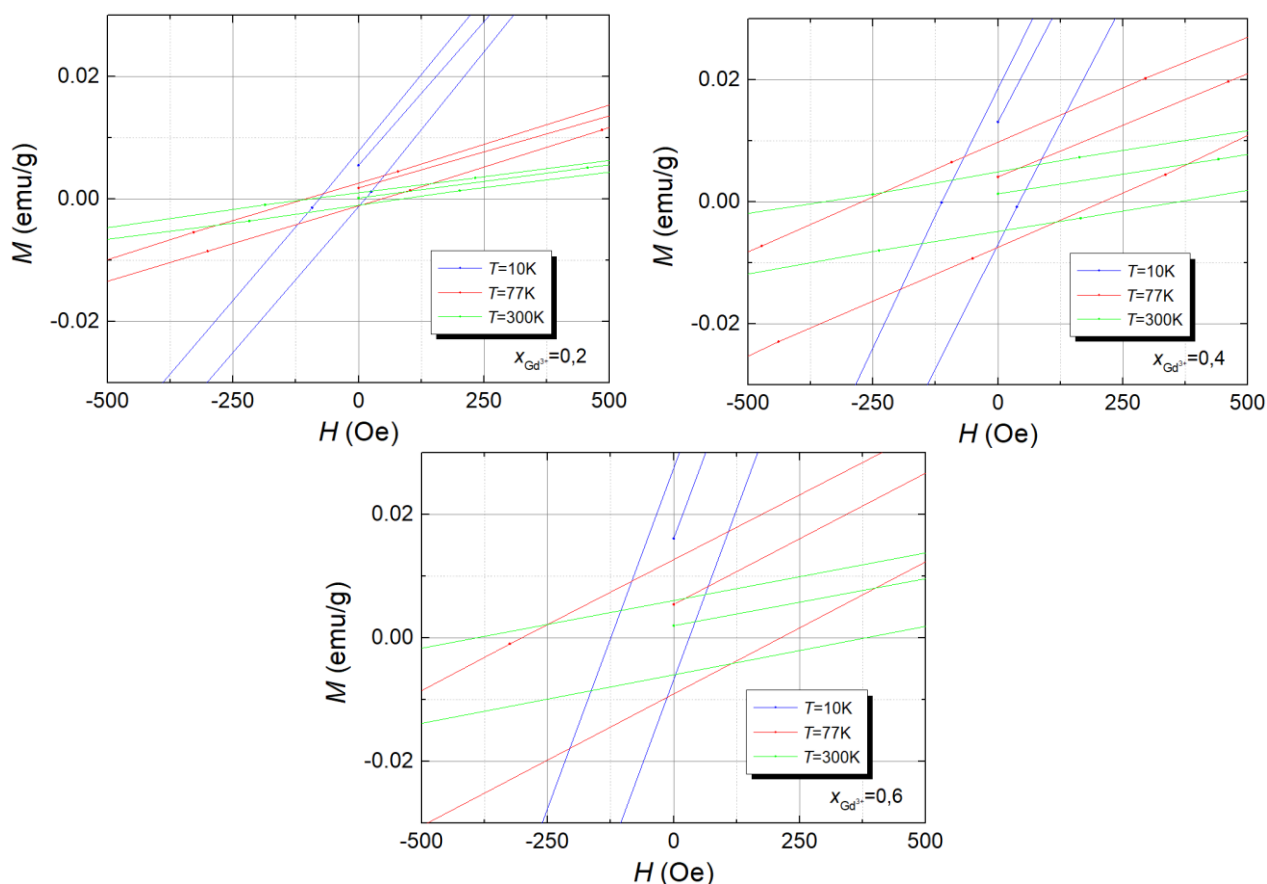
c)



Rys.110. Zbiornicze zestawienie zależności namagnesowania M od przyłożonego pola ($H=(-20\div 20)\text{kOe}$) zmierzona w temperaturach (a) $T=10\text{K}$, (b) $T=77\text{K}$, (c) $T=300\text{K}$ badanych związków $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x=(0, 0,2, 0,4, 0,6)$

Przyczyną, która wpłynęła na poprawienie właściwości magnetycznych może być zniekształcenie strukturalne spowodowane podstawieniem jonów gadolinu Gd^{3+} w miejsce jonów bizmutu Bi^{3+} , ponieważ powoduje to zmianę kąta wiązania $Fe^{3+} - O_2 - Fe^{3+}$. Prowadzi to z kolei do ograniczenia przestrzennie modulowanej, spiralnej struktury spinowej, przez co pojawia się słaby ferromagnetyzm, podobnie jak w przypadku materiału $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ [198]. Z kolei autorzy pracy [199] przypisywali wzmocnienie namagnesowania anty-równoległym skupiskom spinów lub „skośnej” naturze spinów w materiale antyferromagnetycznym, które progresywnie obracając się w kierunku pola powodują powstawanie ferromagnetyzmu. Polepszenie właściwości magnetycznych może być też spowodowane istnieniem sprzężenia współistniejących faz wokół granicy przemiany strukturalnej, które jest podobne do efektu granicy morfotropowej faz (ang. Morphotropic Phase Boundary (MBP)) [200].

Analogicznie jak w przypadku niedomieszkowanej ceramiki bazowej $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ (rozdział 7), jak i ceramiki bazowej domieszkowanej jonami strontu Sr^{2+} (rozdział 8), dokonano analizy zachowania pętli histerezy w obszarze niskich natężeń zewnętrznego pola magnetycznego $H = (-500-500)Oe$ (rysunek 111).



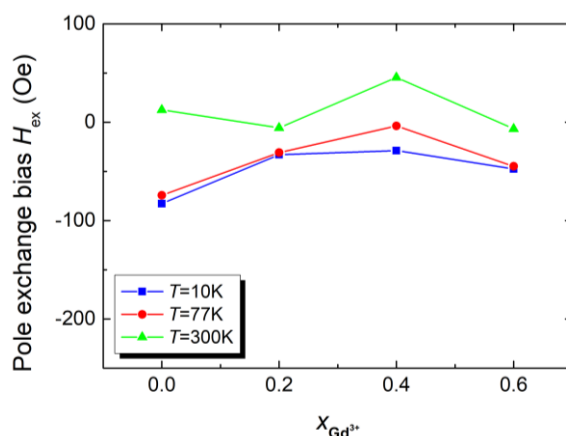
Rys.111. Zależność namagnesowania M od przyłożonego pola ($H = (-20-20)kOe$) zmierzona w temperaturach $T = \{10, 77, 300\}K$ badanych związków $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ w okolicach początku układu współrzędnych

Okazuje się, że również i w tym przypadku badane materiały wykazują efekt jednokierunkowej anizotropii wymiennej (exchange bias). Wyznaczono zatem podstawowe wartości pętli histerezy dla omawianych w niniejszym rozdziale materiałów ceramicznych, które zostały zestawione w tabeli 26.

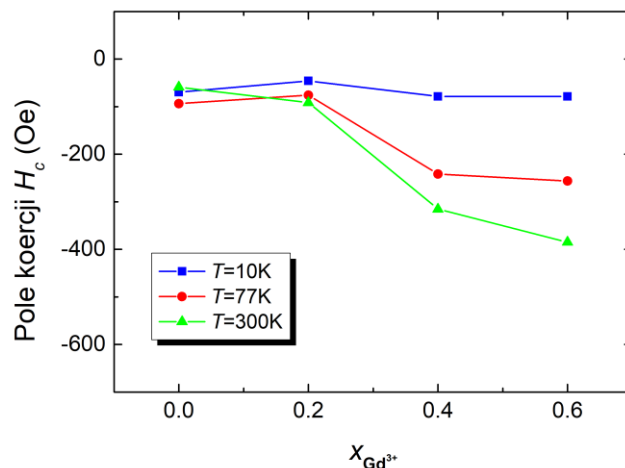
Tabela 26. Podstawowe parametry pętli histerezy omawianych materiałów ceramicznych $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla $x=(0,2, 0,4, 0,6)$

$x_{Gd^{3+}}$	$T = 10K$		$T = 77K$		$T = 300K$	
	$H_c [Oe]$	$H_{ex} [Oe]$	$H_c [Oe]$	$H_{ex} [Oe]$	$H_c [Oe]$	$H_{ex} [Oe]$
0,2	-45,76	-32,96	-75,85	-30,94	-91,41	-5,71
0,4	-78,43	-28,90	-241,63	-3,79	-315,39	45,55
0,6	-78,39	-47,50	-256,04	-44,88	-385,13	-6,76

W przypadku domieszkowania ceramiki $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ jonami gadolinu obserwowane jest zarówno ujemne pole exchange bias ($H_{ex} < 0$) jak i dodatnie ($H_{ex} > 0$) (jak w przypadku domieszkowania strontem – rozdział 8). Dla temperatur $T = \{10, 77\}$ zauważa się, że w porównaniu do ceramiki wyjściowej $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$, wartość bezwzględna pola jednokierunkowej anizotropii wymiennej najpierw maleje (dla domieszki $x = 0,2$ oraz $x = 0,4$), a następnie rośnie dla $x = 0,6$. W temperaturze $T = 300K$ zachodzi inna tendencja. Mianowicie dla domieszki w ilości $x = 0,2$ wartość bezwzględna H_{ex} maleje, następnie dla $x = 0,4$ pole bezwzględne H_{ex} gwałtownie wzrasta po czym po wprowadzeniu domieszki gadolinu w ilości $x = 0,6$ znowu maleje. Ceramika $Bi_{6,4}Gd_{0,6}Fe_3Ti_3O_{21}$ badana w temperaturze $T = 10K$, cechuje się największym przesunięciem pętli histerezy w kierunku przeciwnym do przyłożonego pola ($H_{ex} = -47,50Oe$). Ta sama ceramika, jednakże dla temperatury $T = 300K$ wykazuje największe przesunięcie pętli histerezy w kierunku dodatnim ($H_{ex} = 45,55Oe$). Podsumowanie powyższego przedstawia rysunek 112 oraz rysunek 113.

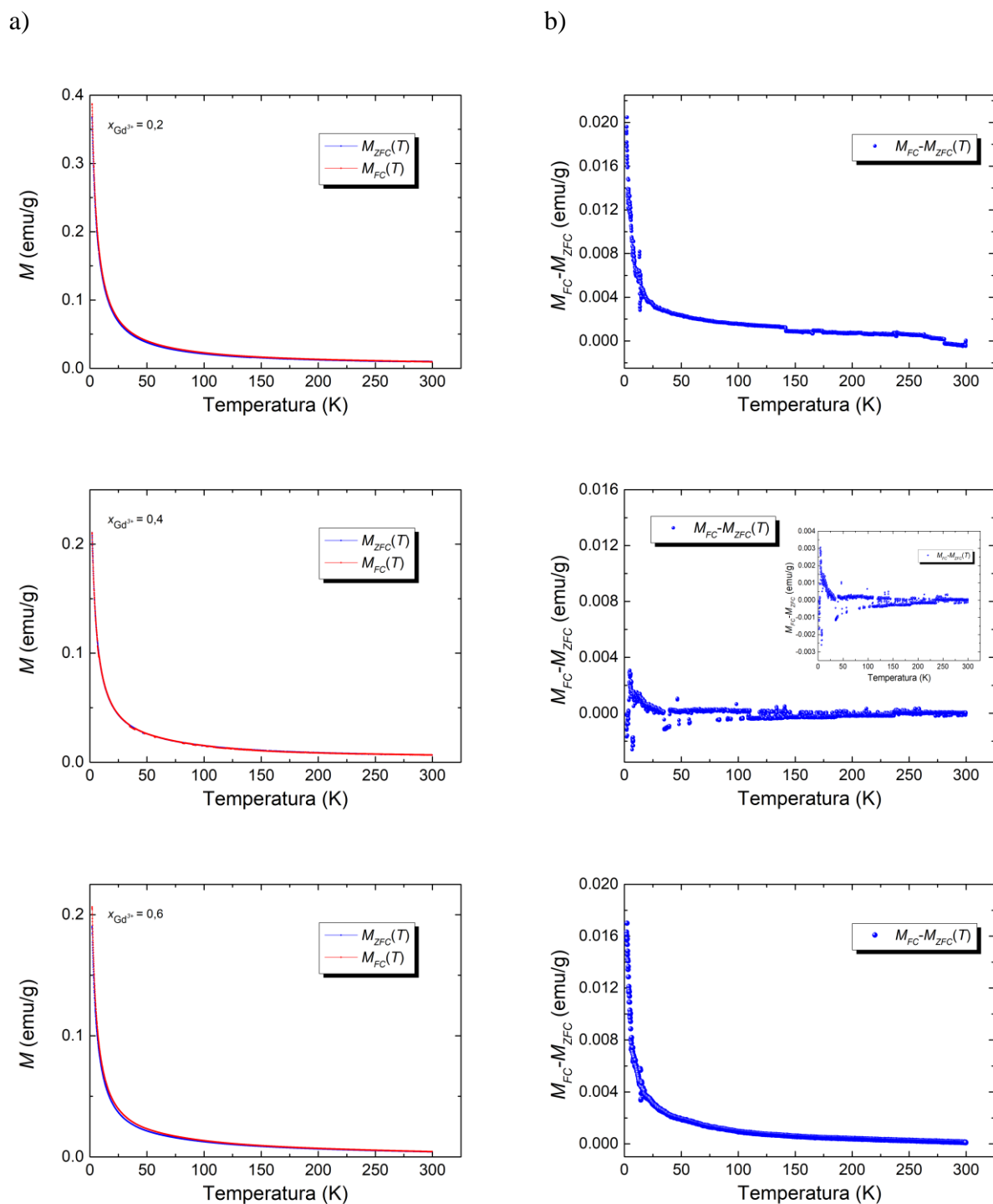


Rys.112. Zależność pola H_{ex} dla materiałów ceramicznych $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$ od ilości zawartości domieszki gadolinu $x_{Gd^{3+}}$, dla temperatur $T = \{10, 77, 300\}K$

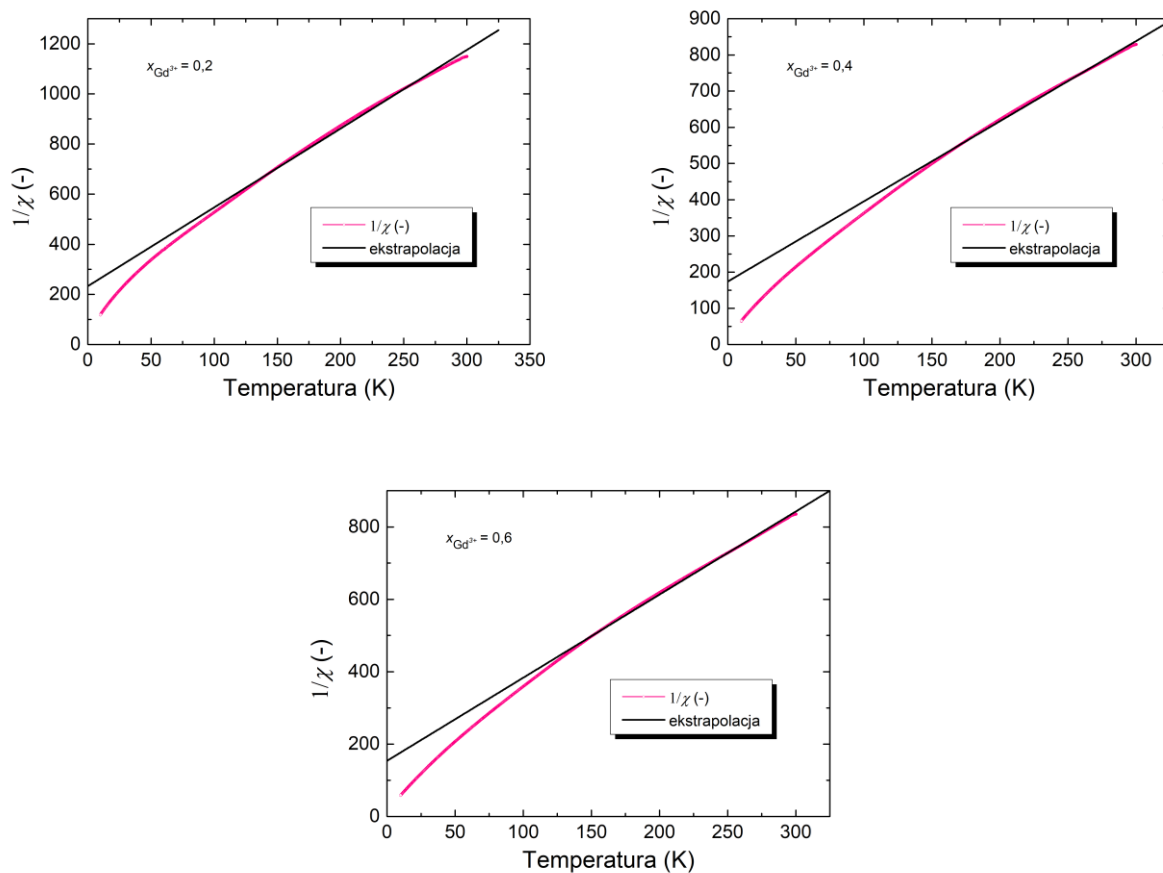


Rys.113. Zależność pola koercji H_c dla materiałów ceramicznych $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$ od ilości zawartości domieszki gadolinu $x_{Gd^{3+}}$, dla temperatur $T = \{10, 77, 300\}K$

Na zakończenie omawiania właściwości magnetycznych materiałów $Bi_{7-x}Gd_xFe_3Ti_3O_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ na rysunku 114 przedstawiono temperaturowe ($T = (2-300)K$) zależności namagnesowania mierzonego w trybie FC-ZFC w polu pomiarowym wartości $H = 500Oe$. Jak omówiono w rozdziale 7, krzywe FC-ZFC dla bazowego związku $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ zaczynają się rozchodzić w temperaturze $T = 265K$ co sugeruje początek pewnego uporządkowania magnetycznego lub orientacji domen w próbce [86]. Wiadomo, że tego typu materiały wykazują antyferromagnetyczne uporządkowanie momentów magnetycznych w sieci, zatem nie można wykluczyć istnienia lub początku uporządkowania w temperaturach poniżej temperatury bifurkacji. W porównaniu do bazowej ceramiki, po domieszkowaniu jonami gadolinu, sytuacja zmienia się. Dla dodanych domieszek $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ krzywe FC-ZFC praktycznie pokrywają się w całym zakresie temperatur. W reżimie niskich temperatur ($2K < T < 55K$) obserwuje się nieznaczną różnicę pomiędzy krzywymi M_{ZFC} i M_{FC} . Dla wyższych temperatur różnice te są bardzo bliskie 0. Pokrywanie się krzywych FC-ZFC w całym zakresie temperatur potwierdza jednofazowy charakter próbek. Zatem obserwowany na krzywych przedstawionych na rysunku 109, słaby ferromagnetyzm wydaje się być czysto wewnętrzny a co za tym idzie, żadna faza wtórna nie jest za ten ferromagnetyzm odpowiedzialna [201].



Rys.114. (a) Temperaturowa zależność namagnesowania niskiego pola przy polu pomiarowym o wartości 500Oe w trybie ZFC i FC dla ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ oraz (b) różnice pomiędzy krzywymi M_{ZFC} i M_{FC}



Rys.115. Zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury dla materiałów $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$

Na rysunku 115 dla omawianych w niniejszym rozdziale materiałów ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ($x = (0,2, 0,4, 0,6)$) przedstawione są charakterystyki odwrotności podatności magnetycznej w zależności od temperatury wraz z linią ekstrapolującą uzyskane dane. Ujemny punkt przecięcia krzywej dopasowania, wskazuje na antyferromagnetyczny charakter badanych materiałów. Obecność oddziaływań antyferromagnetycznych w omawianych próbkach wpływa na zmniejszone uporządkowanie ferromagnetyczne co przejawia się występowaniem słabego ferromagnetyzmu jak i dość niskimi wartościami namagnesowania.

10 PODSUMOWANIE

Celem niniejszej pracy doktorskiej było zaprojektowanie procesu technologicznego, a następnie wytworzenie multiferroicznego materiału ceramicznego $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ posiadającego strukturę Aurivilliusa, a także jego modyfikacja jonami homo- i heterowalencyjnymi. Domieszki strontu Sr^{2+} oraz gadolinu Gd^{3+} (dla ułamków molowych $x = (0,2, 0,4, 0,6)$), z założenia wprowadzano w podsieć A, w miejsce jonów bizmutu Bi^{3+} . Istotną kwestią było uzyskanie materiałów jednofazowych, z wysoką jednorodnością chemiczną, nie posiadających żadnych zanieczyszczeń czy obcych wtrąceń. Studia literaturowe dotyczące badanych materiałów jasno wskazują, że wprowadzanie modyfikatorów do struktury materiału ceramicznego $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, znacznie wpływa na jego właściwości zarówno mikrostrukturalne, jak i na właściwości elektryczne oraz magnetyczne.

Do wytworzenia materiałów ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ oraz $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$ zastosowano metodę reakcji syntezy w fazie stałej z mieszaniny prostych tlenków i węglanów, zagęszczanych metodą spiekania swobodnego w atmosferze powietrza. Zamierzeniem badawczym było ustalenie, w jakim stopniu wprowadzenie domieszek o różnej walencyjności wpływa na strukturalne, elektryczne i magnetyczne właściwości ceramiki bazowej.

Opierając się na doświadczeniu własnym w zakresie technologii materiałów ceramicznych, jak również na podstawie studiów literaturowych ustalono, że optymalną temperaturą syntezy jest temperatura $T = 850^\circ\text{C}$. Poparciem doboru parametrów była analiza zespołu metod termicznych takich jak TG (termogravimetria), DTG (termogravimetria różnicowa) oraz DTA (różnicowa analiza termiczna). Wyniki badań termicznych jednoznacznie wykazały, że powyżej temperatury $T = 850^\circ\text{C}$ nie obserwuje się żadnych utrat masy ani odpowiadających im efektów energetycznych na krzywych DTA. Sugeruje to brak reakcji powyżej tej temperatury. Dla materiałów multiferroicznych domieszkowanych jonami gadolinu Gd^{3+} sytuacja wyglądała podobnie. Po skończonym procesie syntezy, celem potwierdzenia słuszności wybranej temperatury syntezy, poddano ponownie analizie termicznej wszystkie wytworzone proszki.

Przy doborze optymalnych warunków procesu zagęszczania ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, została wybrana stała temperatura spieku ($T = 990^\circ\text{C}$) oraz zmienny czas spiekania $t_s = \{4,8,12,16,20\}$ h. Celem doboru ostatecznie odpowiedniego czasu t_s dla wszystkich materiałów multiferroicznych omawianych w niniejszej dysertacji, próbki poddano badaniom rentgenowskim, mikrostrukturalnym oraz dielektrycznym.

Na podstawie analizy wyników rentgenowskich stwierdzono, że wszystkie wytworzone ceramiki są materiałami jednofazowymi, charakteryzującymi się strukturą rombową z grupą przestrzenną $Fm2m$. Wyznaczone, na podstawie badań rentgenowskich, parametry komórki elementarnej, wskazują, że wydłużenie czasu spiekania, jedynie w niewielkim stopniu, wpływa na parametry krystalograficzne.

Wyniki analizy składu chemicznego (EDS), potwierdziły zgodność oczekiwanego składu chemicznego dla wszystkich próbek ceramicznych. Na podstawie badań mikrostrukturalnych określono, że ziarna ceramiki, która została poddana najkrótszemu procesowi spiekania, cechują się rozwiniętą strukturą o płytko-podobnym kształcie i wyraźnie zarysowanymi krawędziami co jest cechą charakterystyczną dla tlenowo bizmutowych związków warstwowych o strukturze Aurivilliusa [75,140]. Z kolei pomiary dielektryczne pokazały, że ceramika spiekana przez czas $t = 4h$ cechuje się najwyższą wartością części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ε' . Ponadto, na podstawie danych literaturowych, ustalono że rozmyte maksimum widoczne na charakterystykach $\varepsilon'(T)$ można powiązać z polaryzacją ładunku przestrzennego [75,71,138]. Na wspomnianych charakterystykach zmierzonych w niskich częstotliwościach pola pomiarowego zarysowuje się również wyraźne minimum. Temperatura jego występowania T_{min} przesuwa się ku wyższym wartościom wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego. Zależność $\ln f(T_{min}^{-1})$ ma charakter liniowy, co wskazuje na aktywacyjną formę procesu. Dopasowanie do opisywanej zależności prawa Arrheniusa pozwoliło wyznaczyć wartość energii aktywacji. Wynosi ona $E_a = 1,12eV$. Wartość tę według danych literaturowych [202] można powiązać z zanikającą polaryzacją ładunku przestrzennego, co potwierdza przypuszczenia dotyczące przyczyn pojawienia się dyskusowanego wcześniej maksimum. Należy również podkreślić, że zależności $\varepsilon'(T)$ zmierzone w ceramice $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ w różnych częstotliwościach pola pomiarowego wykazują silną dyspersję częstotliwościową w całym zakresie mierzonych temperatur. Jednak szczególnie widoczna jest ona w maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej, która to wraz ze wzrastającą częstotliwością maleje, a temperatura jej występowania przesuwa się ku niższym wartościom.

Na podstawie badań mikrostrukturalnych jak i dielektrycznych, ustalono, że najkorzystniejszym czasem spiekania jest czas wynoszący $t = 4h$.

Próbka spiekana przez czas $t = 4h$ została zatem poddana kompleksowym badaniom zarówno spektroskopii impedancyjnej jak i badaniom magnetycznym. Ceramika ta stała się jednocześnie punktem wyjścia do wprowadzenia odpowiednich domieszek homoi heterowalencyjnych, w celu dokonania modyfikacji materiału. Na wstępie badań impedancyjnych wyznaczono zależności częstotliwości rzeczywistej i urojonej impedancji

w funkcji częstotliwości sygnału wejściowego. Analiza uzyskanych wyników ujawniła spadek części rzeczywistej impedancji ze wzrostem temperatury, jako konsekwencja wzrostu przewodnictwa elektrycznego. Przesunięcie maksimum, występującego na zależności części urojonej impedancji, ku wyższym wartościom częstotliwości, wskazuje na procesy relaksacyjne występujące w próbce, oraz że na wspomniane procesy znaczący wpływ ma temperatura [143]. Wpływ tych procesów wynika z obecności w badanym materiale ceramicznym w niskich temperaturach elektronów i ruchliwych ładunków oraz defektów w zakresie wysokich temperatur [144]. Wysoką spójność uzyskanych danych pomiarowych wykazała weryfikacja za pomocą zależności Kramersa-Kroninga, gdyż wartości residuów dla każdego pomiaru nie przekroczyły 3%. Dzięki temu możliwym było wykreślenie zależności Nyquista $Z''(Z')$. Dzięki analizie ich kształtów (dwa łuki niebędące doskonałymi półkolami), ustalono iż w materiale występuje kilka procesów relaksacyjnych i co za tym idzie, rozkład czasów relaksacji. Dodatkowo, zaobserwowano spłaszczenie półkoli, które jest wynikiem istnienia znaczącej niejednorodności w rozmiarze ziaren a wielkości łuków potwierdzają występowanie procesów dyfuzji ładunków zachodzących w granicach ziarnowych. Celem określenia wkładu ziaren i granic ziarnowych w kształtowanie się właściwości elektrycznych ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej przez okres $t = 4\text{h}$ wybrano wstępnie układ zastępczy składający się z podwójnego elementu Voigta, w którym pojemności zastąpiono elementem stałofazowym CPE. Dla tak dobranego układu przeprowadzono dopasowanie, jednak uzyskane wyniki znacznie odbiegały od oczekiwanych a wysoka wartość parametru χ^2 okazała się nie do przyjęcia. Zaproponowano zatem modyfikację tego układu poprzez dopięcie do podwójnego układu RCPE szeregowo opornika. Jednak i to działanie nie przyniosło pożądaných rezultatów. Znacznie lepiej sprawdziło się wstawienie do pierwszego układu RCPE dodatkowej pojemności. Ta drobna zmiana poskutkowała obniżeniem wartości parametru χ^2 , co zdecydowało o użyciu tego układu do dalszej analizy wyników impedancyjnych. Dzięki temu wyznaczono pojemności i opór ziaren i granic ziarnowych. Okazało się, że pojemność ziaren jest większa niż pojemność granic ziarnowych. Analogiczną sytuację zauważa się dla wartości oporu. Na podstawie danych oporów ziaren i granic ziarnowych wyznaczono zależności $\ln R_G(1/T)$ oraz $\ln R_{GB}(1/T)$ a ich liniowość pozwoliła na zastosowanie zależności Arrheniusa, dzięki czemu wyznaczono energie aktywacji przewodnictwa w ziarnach jak i w granicach ziarnowych. Na podstawie uzyskanych wartości energii aktywacji można przypuszczać, że obszarami, które w głównej mierze odpowiadają za procesy przewodnictwa są granice ziarnowe będące przestrzennym magazynem ładunku, który jest kluczowy dla przewodzenia w obszarze niskich temperatur. Mamy tu do czynienia z przewodzeniem ładunku o dużym zasięgu [160]. Analizę wyników spektroskopii

impedancyjnej zakończyło wyznaczenie częstotliwościowej zależności przewodności właściwej, którą wyznaczono bezpośrednio z części rzeczywistej i urojonej impedancji, w zakresie temperatur $T = (475-800)\text{K}$. Na wykresach wyróżniono dwa obszary – zakres niskich częstotliwości oraz zakres wysokich częstotliwości. W zakresie niskich częstotliwości dominuje przewodnictwo stałoprądowe, które związane jest z przemieszczaniem się nośników ładunku. W obszarze częstotliwości powyżej tego zakresu, w badanym materiale staje się dominujące przewodnictwo zmiennoprądowe, które jest rezultatem działania tzw. hoppingowego mechanizmu przewodzenia. Kształt krzywych $\sigma(f)$ umożliwił zastosowanie wykładniczego prawa Jonschera, co umożliwiło określenie mechanizmu przewodnictwa w badanym materiale. Wyznaczona energia aktywacji wskazała, że duży wpływ na przewodnictwo stałoprądowe mają podwójnie zjonizowane wakansje tlenowe powstałe podczas procesu technologicznego.

Kolejnym krokiem w badaniach nad właściwościami ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej przez czas $t = 4\text{h}$ było dokonanie pomiarów magnetycznych. Rozpoczęto je od pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury w procesie chłodzenia począwszy od temperatury $T = 300\text{K}$ aż do $T = 10\text{K}$ (w polu pomiarowym $H = 10\text{kOe}$). Przebieg otrzymanej krzywej wskazał na paramagnetyczny charakter ceramiki bazowej w zakresie temperatur $T = (150-300)\text{K}$. Następnie wyznaczono zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury i zauważono, że w zakresie temperatur $T = (150-300)\text{K}$ wspomniana zależność ma charakter liniowy. Pozwalało to zatem wnioskować, że w tym przedziale temperatur spełnione jest prawo Curie. Dokonując aproksymacji uzyskanej krzywej funkcją liniową wyznaczono wartość stałej Curie ($C = 0,266\text{K}$). Znając jej wartość oraz korzystając z zależności (56) wyznaczono %molowy jonów magnetycznych biorących udział w procesach magnetycznych badanej próbki wynosi 3,7%mol. Kolejną informacją odczytaną z krzywej aproksymującej zależność odwrotności podatności magnetycznej była ujemna wartość jej przecięcia się z osią x . Wywnioskowano zatem, że ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ma naturę antyferromagnetyczną. W kolejnym etapie badań magnetycznych wyznaczono zależności namagnesowania w funkcji przyłożonego pola magnetycznego o natężeniu z przedziału $H = (-20-20)\text{kOe}$ dla trzech wybranych temperatur $T = \{10,77,300\}\text{K}$. Uzyskana charakterystyka potwierdziła, że w temperaturze $T = 300\text{K}$ ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ma charakter paramagnetyczny gdyż praktycznie nie posiada pętli histerezy. Dla niższych temperatur ($T = \{10,77\}\text{K}$) uzyskano wąskie pętli histerezy, co wskazało na występowanie w badanym materiale słabego porządku magnetycznego. Dokonując analizy uzyskanych pętli histerezy w obszarze niskich natężeń zewnętrznego pola magnetycznego ($H = (-500-500)\text{Oe}$) zauważono przesunięcie omawianych pętli wzdłuż działającego zewnętrznego pola magnetycznego. Po analizie dostępnej literatury

stwierdzono, że wynikiem tego przesunięcia jest zjawisko jednokierunkowej anizotropii wymiennej (exchange bias), które spowodowane jest sprzężeniem magnetycznym występującym na międzywierzchni pomiędzy fazą ferromagnetyczną a antyferromagnetyczną, gdzie kierunek namagnesowania warstwy ferromagnetycznej jest usztywniony przez sprzężenie z warstwą antyferromagnetyczną [173,174]. Na podstawie otrzymanych wykresów krzywych histerezy magnetycznej dla temperatur $T = 10\text{K}$ oraz $T = 77\text{K}$ wyznaczono pole koercji H_c oraz pole exchange bias H_{ex} . Ujemne wartości pola exchange bias wskazały, że przesunięcie pętli histerezy ma kierunek przeciwny do przyłożonego pola. Ważnych informacji dostarczyła również pierwotna krzywa namagnesowania zmierzona w temperaturze $T = 300\text{K}$. Stosując kwantową teorię paramagnetyzmu i wykorzystując funkcję Brillouina, dokonano aproksymacji krzywej pierwotnego namagnesowania uzyskanej z wyników eksperymentalnych i wyznaczono ponownie procent molowy (3,4%mol) jonów magnetycznych biorących udział w zjawiskach magnetycznych. Uzyskano wartość zbliżoną do wartości obliczonej z zastosowaniem prawa Curie i tym samym potwierdzono poprawność przeprowadzonej procedury dopasowań.

Po przeprowadzeniu kompleksowych badań ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ spiekanej przez czas $t = 4\text{h}$ dokonano jej modyfikacji wprowadzając w miejsce jonów bizmutu Bi^{3+} (w podsieć A) jony gadolinu Gd^{3+} oraz jony strontu Sr^{2+} . Głównym celem wprowadzenia domieszek homo- i heterowalencyjnych było znalezienie odpowiedzi na pytanie, w jakim stopniu wpłyną one na modyfikację właściwości strukturalnych, elektrycznych i magnetycznych ceramiki bazowej.

Analiza rentgenowska otrzymanych materiałów multiferroicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ oraz $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$ ujawniła, że badane ceramiki cechują się strukturą tetragonalną z grupą przestrzenną $\text{Fm}2\text{m}$. W związkach domieszkowanych jonami strontu, na dyfraktogramach, oprócz linii dyfrakcyjnych odpowiadających natężeniom i położeniom wzorca z międzynarodowej bazy danych (ICSD/No 155931), zauważono dodatkowe maksima dyfrakcyjne, które zidentyfikowano jako linie charakterystyczne dla tlenku bizmutu, żelazianu bizmutu oraz fazy amorficznej. Oszacowano, że udział obcych faz w analizowanym związku wynosi odpowiednio około 14% dla ceramiki domieszkowanej jonami strontu w ilości $x = 0,2$, około 16% dla $x = 0,4$ oraz około 22% dla ceramiki zawierającej $x = 0,6$ jonów strontu. Otrzymane materiały nie posiadają jednofazowej struktury, a udział niepożądanych faz wzrasta wraz ze zwiększającym się stężeniem jonów Sr^{2+} . W przypadku badań rentgenowskich dotyczących ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ modyfikowanej jonami gadolinu Gd^{3+} , wyniki badań wskazują, że omawiana ceramika jest jednorodna dla każdej wprowadzonej ilości domieszki. Przeprowadzone analizy nie wykazały obecności żadnych

pozostałości po substratach ani faz pośrednich. W badanym materiale ceramicznym stwierdzono jedynie obecność docelowej fazy Aurivilliusa, co potwierdza czystość i jednofazowość otrzymanego materiału. Analiza parametrów komórki elementarnej uzyskanych na podstawie analizy strukturalnej, ujawniła że ich objętości zmieniają się kierunkowo i progresywnie wraz ze wzrostem domieszki gadolinu.

Badania mikrostrukturalne oraz analiza składu chemicznego przeprowadzone na przełamach wszystkich omawianych próbek, ujawniły, że w przypadku materiałów zawierających domieszkę strontu, ziarna są przypadkowo zorientowane, a ich rozmiar jest niejednorodny. Dominują duże płytki. Wraz ze wzrostem domieszki strontu ziarna zmniejszają się, a krawędzie zmieniają się z ostrych na bardziej zaokrąglone. Z kolei wprowadzenie do materiału bazowego jonów gadolinu powoduje dość drastyczną zmianę w wyglądzie mikrostruktury badanych materiałów ceramicznych. Dla próbki z zawartością gadolinu w ilości $x = 0,2$ wyraźnie widać, że kształt płytek zmienia się na zaokrąglony a rozmieszczenie ziaren jest dość chaotyczne. Dla domieszki $x = 0,4$ w badanym materiale zaczynają się pojawiać duże płytki, jednakże jest ich niewiele w porównaniu do reszty ziaren. Po wprowadzeniu większej ilości modyfikatora udział większych płytek zwiększa się jednakże nie są one dominujące. Analiza EDS potwierdziła jakościowy i ilościowy skład chemiczny wytworzonej ceramiki, jak również wykluczyła udział obcych pierwiastków czy ewentualnych zanieczyszczeń.

W kolejnym kroku przeprowadzono badania dielektryczne celem określenia wpływu domieszki na właściwości elektryczne ceramiki modyfikowanej jonami strontu oraz gadolinu. Na charakterystykach temperaturowych części rzeczywistej przenikalności elektrycznej zmierzonych dla omawianych materiałów ceramicznych, w obu przypadkach, wyraźnie zarysowuje się maksimum. Jest ono związane jest z obecnością polaryzacji ładunku przestrzennego. Wprowadzenie domieszki strontu w ilości $x = 0,2$ obniża temperaturę omawianej anomalii oraz jej wartość. Dalszy wzrost stężenia domieszki powoduje ponowne przesunięcie temperatury występowania maksimum w kierunku wyższych wartości przy jednoczesnym dalszym obniżaniu się wartości maksymalnej przenikalności elektrycznej. Dla wprowadzonej domieszki gadolinu do ceramiki bazowej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ sytuacja na charakterystyce części rzeczywistej przenikalności od temperatury wygląda inaczej. Wprowadzenie domieszki gadolinu w ilości $x = 0,2$ powoduje spadek maksimum oraz przesunięcie temperatury jego występowania w kierunku wyższych wartości. Natomiast dla domieszki strontu $x = 0,4$ ε'_{max} wzrasta a jego temperatura przesuwa się z kolei w kierunku niższych wartości. Wprowadzenie jonów gadolinu w ilości $x = 0,6$ powoduje gwałtowny wzrost wartości części rzeczywistej przenikalności do

wartości $\varepsilon'_{max} = 6835$. Odpowiadająca mu temperatura ma praktycznie taka sama wartość jak dla czystego związku $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$.

Podobnie jak w przypadku ceramiki bazowej, w celu zidentyfikowania wpływu obszarów o różnych właściwościach elektrycznych na makroskopową odpowiedź elektryczną ceramicznych materiałów $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ domieszkowanych jonami strontu Sr^{2+} oraz gadolinu Gd^{3+} , przeprowadzono pomiary za pomocą techniki spektroskopii impedancyjnej. Metoda ta umożliwiła szczegółową analizę impedancji w różnych zakresach częstotliwości, co pozwoliło na odróżnienie wkładów poszczególnych aktywnych obszarów w całkowitej odpowiedzi elektrycznej materiału. Charakterystyki $\log Z'(\log f)$ oraz $\log Z''(\log f)$ prezentowały płynne krzywe, co wskazywało na poprawność przeprowadzonych pomiarów. Potwierdzenie spójności danych pomiarowych uzyskano przeprowadzając test Kramersa-Kroninga. Wykreślono wykresy Nyquista dla wszystkich omawianych materiałów ceramicznych. W przypadku próbki zawierającej domieszkę strontu w ilości $x = 0,2$, podobnie jak dla $x = 0$ wykres Nyquista w niskich temperaturach składa się z dwóch okręgów, które dopiero w wysokich temperaturach zespala się w jeden zdeformowany kształt. Dla materiałów zawierających większe stężenie domieszki strontu Sr^{2+} w całym dyskutowanym zakresie temperatur można mówić jedynie o kształcie przypominającym zdeformowany półokrąg z mocno obniżonym środkiem. W przypadku domieszkowania jonami gadolinu dla najniższego i pośredniego stężenia domieszki zależność Nyquista ma postać zdeformowanego półokręgu. Dla największego stężenia domieszki w niskich temperaturach zaobserwowano dwa półokręgi. Analizę rozpoczęto od prób opisu uzyskanych danych przy pomocy tego samego układu równoważnego, którego użyto w przypadku ceramiki bazowej. Próby te powiodły się dla materiałów ceramicznych domieszkowanych jonami strontu. Wyznaczono zatem pojemności i opór ziaren i granic ziarnowych w temperaturach zakresu $T=(475-800)\text{K}$. W przypadku ceramiki modyfikowanej jonami gadolinu, wcześniej zaproponowany układ zastępczy nie sprawdził się. W tym wypadku do omawianego wcześniej układu zastępczego dołożono jeszcze jeden element Voigta, w którym pojemność zastąpiono elementem stałofazowym CPE. Dodatkowy element Voigta opisuje właściwości obszaru przyelektrodowego i jest połączony szeregowo z pozostałymi. Taka modyfikacja układu zastępczego pozwoliła wyznaczyć wartości oporności i pojemności ziaren i granic ziarnowych.

Następnie na podstawie analizy, wykreślonych dla wszystkich badanych materiałów, zależności logarytmów naturalnych omawianych oporności w funkcji odwrotności temperatury, wyznaczono energię aktywacji zachodzących procesów zarówno w ziarnach jak i granicach ziarnowych. Charakter otrzymanych funkcji wskazuje, że w przypadku materiałów

domieszkowanych jonami strontu występuje aktywacyjna forma procesów przewodnictwa zachodzących w ziarnach. Jak spodziewano się, wprowadzenie jonów strontu w miejsce jonów bizmutu w ceramice bazowej obniża oporność ziaren oraz wartość energii aktywacji, bowiem domieszkowanie jonami o odmiennej walencyjności wpływa w znaczący sposób na gęstość ładunku przestrzennego w materiale. W przypadku oporności granic ziarnowych wyznaczone energie aktywacji mogą świadczyć o obecności zarówno niskotemperaturowego procesu przewodnictwa jak i wysokotemperaturowego. W przypadku materiałów domieszkowanych jonami gadolinu, procesy przewodnictwa ziaren i granic ziarnowych przybierają aktywacyjną formę procesów. Na podstawie wyznaczonych wartości energii aktywacji dla ziaren i granic ziarnowych można stwierdzić, że oba elementy struktury w podobnym stopniu przyczyniają się do procesu przewodnictwa zachodzącego w materiale.

W końcowym etapie badań właściwości elektrycznych materiałów wykreślono zależności częstotliwościowe przewodnictwa elektrycznego dla ceramiki bazowej domieszkowanej zarówno jonami strontu jak i gadolinu. Na przebiegach krzywych przewodności elektrycznej w obu przypadkach zaobserwowano dwa obszary – obszar niskich częstotliwości oraz obszar wysokich częstotliwości. W regionie pierwszym dominuje przewodnictwo stałoprądowe związane głównie z przesunięciem nośników ładunku. W drugim obszarze występuje hoppingowy mechanizm przewodzenia. Kształt omawianych charakterystyk ujawnił możliwość zastosowania do opisu zależności częstotliwościowej przewodnictwa zmiennoprądowego prawa Jonschera. Pozwoliło to na określenie mechanizmu przewodnictwa występującego w badanych materiałach. Wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa stałoprądowego i ich porównanie z energiami uzyskanymi z zależności $\ln R_G(1/T)$ i $\ln R_{GB}(1/T)$ ujawniły, że w przypadku materiałów zawierających domieszkę strontu główną ścieżką przewodnictwa są granice ziarnowe. Natomiast w przypadku materiałów ceramicznych z domieszką jonów gadolinu przewodnictwo odbywa się w porównywalny sposób w ziarnach i granicach ziarnowych. Zauważono również, że temperaturowa charakterystyka wykładnika n z prawa Jonschera $n(T)$ ma podobny wygląd dla wszystkich badanych materiałów. W zakresie temperatur $T = (500-780)K$ wartość wykładnika n wzrasta, co wskazuje, że model NSPT (non-overlapping small polaron tunneling) dobrze opisuje zachowanie badanych materiałów ceramicznych.

Ostatnim etapem badań właściwości materiałów multiferroicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ oraz $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$ były pomiary magnetyczne oraz ich analiza. W pierwszym kroku wyznaczono temperaturowe zależności namagnesowania. Wprowadzenie domieszki strontu do ceramiki bazowej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ nie zmieniło znacznie kształtu charakterystyki i miało nieznaczny wpływ na jego wartość. Największą wartością

namagnesowania cechuje się ceramika domieszkowana jonami strontu w ilości $x = 0,6$, natomiast najmniejszą w przypadku domieszki $x = 0,2$. Dokonano również aproksymacji liniowej części wyznaczonych temperaturowych charakterystyk odwrotności podatności magnetycznej w zakresie temperatur $T = (150-300)\text{K}$ dla materiałów z domieszką strontu w ilości $x = (0,2, 0,4)$. Ujemne przecięcie się krzywej dopasowania z osią x wskazuje na antyferromagnetyczny charakter materiałów. Zastosowane prawo Curie pozwoliło wyznaczyć stałą Curie, która wynosi $C = 0,262\text{K}$ w przypadku $x = 0,2$ oraz $C = 0,268\text{K}$ dla $x = 0,4$. Na podstawie wyznaczonych wartości stałych Curie, określono procent molowy jonów żelaza biorących udział w procesach magnetycznych omawianych materiałów ceramicznych w obu przypadkach wynoszących 4,4%mol. Dla ceramiki domieszkowanej jonami strontu w ilości $x = 0,6$ nie udało się dopasować prawa Curie do temperaturowej zależności odwrotności podatności magnetycznej. Pomiary namagnesowania od przyłożonego pola ujawniły, że w temperaturze $T = 300\text{K}$, materiał domieszkowany jonami strontu w ilości $x = 0,6$ posiada wąską pętlę histerezy, stąd niemożność zastosowania wyżej wymienionego prawa Curie. Dla materiałów z $x = (0,2, 0,4)$ w temperaturze $T = 300\text{K}$ nie występuje zauważalna pętla histerezy. Nieliniowy charakter zależności namagnesowania M od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego H dla materiałów ceramicznych domieszkowanych jonami strontu w ilości $x = (0,2, 0,4)$ pozwolił na dopasowanie zależności z funkcją Brillouina (61) do krzywej namagnesowania pierwotnego. Na tej podstawie wyznaczono liczbę jonów żelaza w jednostce objętości wpływających na właściwości magnetyczne wytworzonych związków. Po przeliczeniu otrzymanych wartości na procent molowy uzyskano potwierdzenie wartości obliczonych na podstawie prawa Curie i stałej Curie. Dla materiałów domieszkowanych jonami gadolinu również wyznaczono zależności namagnesowania od przyłożonego pola. Otrzymane wyniki wskazują, że bazowa ceramika $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ modyfikowana jonami homowalencyjnymi (Gd^{3+}) cechuje się właściwościami ferromagnetycznymi nawet w temperaturze pokojowej. Temperaturowe zależności namagnesowania pozwalają na stwierdzenie, że wprowadzenie domieszki jonów gadolinu znacznie poprawia właściwości ceramiki niedomieszkowanej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$. Ponadto, podobnie jak w przypadku ceramiki bazowej, materiały $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ oraz $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$ cechują się występowaniem zjawiska exchange bias.

Reasumując, najważniejszymi osiągnięciami pracy było uzyskanie jednofazowej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, która wykazywała właściwości multiferroiczne w niskich temperaturach (do około $T = 150\text{K}$) a także uzyskanie jednofazowej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ domieszkowanej jonami

gadolinu, która cechowała się właściwościami multiferroicznymi nawet w temperaturze pokojowej.

11 LITERATURA

1. P. Curie, *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique*, Journal of Theoretical and Applied Physics, 3(1), 1984, 393-415
2. J. Brandmuller, *An extension of the Neumann-Minnigerode-Curie principle*, Computers and Mathematics with Applications, 12B, 1986, 97-100
3. P. Debye, *Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt*, Zeitschrift für Physik (Journal for Physics), 36, 1926, 300-301
4. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Vol. 8, 2nd Edition, Course of Theoretical Physics, Pergamon Press, New York, 1984
5. I.E. Dzyaloshinskii, L.P. Pitaevski, *Van Der Waals Forces in an Inhomogeneous Dielectric*, Soviet Physics JEPT, 36(9), 1959, 1797-1805
6. I.E. Dzyaloshinskii, *On the magneto-electrical effect in antiferromagnets*, Journal of Experimental and Theoretical Physics JEPT, 10(3), 1960, 628-629
7. D.N. Astrov, *The magnetoelectric effect in antiferromagnetics*, Soviet Physics JETP, 11(3), 1960, 708-709
8. V.J. Folen, G.T. Rado, E.W. Stalder, *Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3* , Physical Review Letters, 6(11), 1961, 607-608
9. G.T. Rado, V.J. Folen, *Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains*, Physical Review Letters, 7(8), 1961, 310-311
10. T.H. O'Dell, *The Electrodynamics of Magnetolectric Media*, Philosophical Magazine, 82, 1962, 1653-1669
11. E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, H. Sössel, *Some properties of ferromagnetolectric nickel iodine boracite, $Ni_3B_7O_{13}I$* , Journal of Applied Physics, 37(3), 1966, 1404-1405
12. V.E. Wood, A.E. Austin, *Possible applications for magnetoelectric materials*, International Journal of Magnetism, 5, 1974, 303-315
13. J. Przesławski, *Multiferroiki i Nanoferroiki*, Opracowanie w ramach projektu *Rozwój potencjału i oferty edukacyjnej Uniwersytetu Wrocławskiego szansą zwiększenia konkurencyjności uczelni* współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław

14. J. Barnaś, *Polaritons in ferromagnets with linear magneto-electric properties*, Journal of Physics C: Solid State Physics, 19(3), 1986, 419–428
15. G.A. Gehring, *On the microscopic theory of the magnetoelectric effect*, Ferroelectrics, 161(1), 1994, 275–285
16. K. Siratori, *Magneto-electric effect and solid state physics*, Ferroelectrics, 161(1), 1994, 29–41
17. H. Schmidt, *Multi-ferroic magnetoelectrics*, Ferroelectrics, 162(1), 1994, 317-338
18. M.M. Vopson, *Fundamentals of Multiferroics Materials and Their Possible Applications*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 40(4), 2015, 223-250
19. W. Eerenstein, N.D. Mathur, J. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*, Nature, 442(17), 2006, 759-765
20. J. Grotel, *Magnetoelectric coupling measurement techniques in multiferroic materials*, Informatyka, Automatyka, Pomiar w Gospodarce i Ochronie Środowiska, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 11(1), 2021, 10-14
21. K. Aizu, *Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals*, Physical Review B, 2(3), 1970, 754-772
22. W. Lowrie, *Fundamentals of Geophysics*, Cambridge University Press, New York, 2007, 281
23. S.C. Abrahams, *Ferroelasticity*, Materials Research Bulletin, 6, 1971, 881-890
24. V.K. Wadhawan, *Ferroelasticity and Related Properties of Crystals*, Phase Transitions, 3, 1982, 3-103
25. <https://www.hikari.uni-bonn.de/research/multiferroics/new-forms-of-ferroic-order>
(wejście z dnia 17.01.2020r.)
26. J.Kreisel, M. Kenzelmann, *Multiferroics: The challenge of coupling magnetism and ferroelectricity*, Europhysics News, 5, 2009, 17-20
27. Z. Surowiak, D. Bochenek, *Ferroelektromagnetyczne jednofazowe materiały inteligentne*, Materiały Ceramiczne, 59(4), 2007, 128–142
28. S.W. Cheong, M. Mostovoy, *Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity*, Nature Materials, 6(1), 2007, 13-20
29. J.P. Velev, S.S. Jaswal, E.Y. Tsymlal, *Multi-ferroic and magnetoelectric materials and interfaces*, Philosophical Transactions of the Royal Society A, 369, 2011, 3069-3097

30. G. Lawes, G. Srinivasan, *Introduction to magnetoelectric coupling and multiferroic films*, Journal of Physics D: Applied Physics, 44(24), 2011,243001
31. C.A.F. Vaz, *Electric field control of magnetism in multiferroic heterostructures*, Journal of Physics: Condensed Matter, 24(33), 2012, 333201
32. T. Reji, J.F. Scott, N.B. Dwarka, S.K. Ram, *Multiferroic thin-film integration into semiconductor devices*, Journal of Physics: Condensed Matter, 22, 2010, 423201
33. D.I. Khomskii, *Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 306, 2006, 1–8
34. D. Khomski, *Classifying multiferroics: Mechanisms and effects*, Physics, 2 (20), 2009
35. P. Graczyk, *Badanie sprzężeń magnetosprężystych w multiferroikach heterostrukuralnych*, Rozprawa Doktorska, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Fizyki, 2016
36. H.S. Virk, W. Kleemann, *Ferroics and Multiferroics*, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 2012
37. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Magnetic control of ferroelectric polarization*, Nature, 426(6962), 2003, 55–58
38. N. Iwata, K. Kohn, *Magnetoelectric effect and rare earth magnetic ordering of $ErMnO_3$* , Ferroelectrics, 219(1), 1998, 161–168
39. Y. Koyata, K. Kohn, *Low-temperature phase transition in $ErMn_2O_5$* , Ferroelectrics, 204(1), 1997, 115–124
40. N. Iwata, M. Uga, K. Kohn, *Magnetic-field-induced transition of thulium manganese oxide $TmMn_2O_5$* , Ferroelectrics, 204(1), 1997, 97–105
41. M. Uga, N. Iwata, K. Kohn, *Magnetoelectric effect of $TmMn_2O_5$* , Ferroelectrics, 219(1), 1998, 55–62
42. Y.F. Popov, A.M. Kadomtseva, S.S. Krotov, G.P. Vorob'ev, K.I. Kamilov, M.M. Lukina, M. M. Tegranchi, *Magnetic and structural phase transitions in YMn_2O_5 ferromagnetoelectric crystals induced by a strong magnetic field*, Journal of Experimental and Theoretical Physics, 96(5), 2003, 961–965
43. N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha, S.W. Cheong, *Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields*, Nature, 429(6990), 2004, 392–395
44. N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, S. Guha, S.W. Cheong, *Colossal Magnetodielectric Effects in $DyMn_2O_5$* , Physical Review Letters, 93(10), 2004, 107207 (1-4)

45. J.F. Scott, *Room-temperature multiferroic magnetoelectrics*, NPG Asia Materials, 5(11), 2013,1-11
46. S. Ravi, C.Senthilkumar, *Multiferroism in New $\text{Bi}_2\text{FeMoO}_6$ material*, Materials Express, 5(1), 2015, 68-72
47. M. Tian, L. Zhou, X. Zou, Q. Zheng, L. Luo, N. Jiang, D. Lin, *Improved ferroelectricity and ferromagnetism of Eu-modified $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free multiferroic ceramics*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26(11), 2015, 8840-8847
48. S. Rajan, P.M. Gazzali, G. Chandrasekaran, *Electrical and magnetic phase transition studies of Fe and Mn co-doped BaTiO_3* , Journal of Alloys and Compounds, 656, 2016, 98-109
49. S. Das, B. Roul, V.Mohanta, S. Behera, M. Sahu, *Defect mediated magnetism in CO based BaTiO_3 ferroelectric*, Physica B: Condensed Matter, 465, 2015, 38-44
50. A. Jain, Y.G. Wang, N. Wang, Y. Li, F.L. Wang, *Emergence of ferrimagnetism along with magnetoelectric coupling in $\text{Ba}_{0.83}\text{Sr}_{0.07}\text{Ca}_{0.10}\text{TiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ multiferroic composites*, Journal of Alloys and Compounds, 818, 2019,152838
51. N.A. Pertsev, *Giant magneto electric effect via strain-induced spin reorientation transitions in ferromagnetic films*, Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics, 78, 2008, 212102 (1-4)
52. Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, C.W. Nan, *Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures*, NPG Asia Materials, 2(2), 2010,61-68
53. G.A. Smolenskii, *Thermodynamic theory of crystals possessing ferroelectric and ferromagnetic properties*, Soviet Physics-Solid State, 4(5), 1962, 807-809
54. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, Pergamon Press Ltd, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, 1984
55. M. Ackermann, *Thermodynamic properties of new multiferroic and linear magnetoelectric crystals*, Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln, Köln, 2014
56. A.K. Agyei, J.L. Birman, *On the linear magnetoelectric effect*, Journal of Physics: Condensed Matter, 2(13), 1990, 3007–3020
57. M. Fiebig, *Revival of the magnetoelectric effect*, Journal of Physics D: Applied Physics, 38(8), 2005, R123–R152
58. W. Prellier, M.P. Singh, P. Murugavel, *The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film*, Journal of Physics: Condensed Matter, 17, 2005, R803–R832

59. M. Vopsaroiu, M. Stewart, T. Hegarty, A. Muniz-Piniella, N. McCartney, M. Cain, G. Srinivasan, *Experimental determination of the magnetoelectric coupling coefficient via piezoelectric measurements*, Measurement Science and Technology, 19(4), 2008, 045106 (1-5)
60. B. Aurivillius, *Mixed bismuth oxides with layer lattices: I*, Arkiv för Kemi, 1(54), 1949, 463-471
61. B. Aurivillius, *Mixed bismuth oxides with layer lattices: II. Structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$* , Arkiv för Kemi, 1(58), 1949, 499-512
62. E.C. Subbarao, *Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure*, Journal of the American Ceramic Society, 45(4), 1962, 166-169
63. N.I. Medvedeva, V.A. Gubanov, *Electronic structure and properties of Aurivillius phases*, Journal of Structural Chemistry, 37(3), 1996, 409-416
64. B. Ismunandar, *Cation disorder in the ferroelectric Aurivillius phase $PbBi_2Nb_2O_9$: An anomalous dispersion X-ray diffraction study*, Solid State Ionics, 112(3-4), 1998, 281-289
65. J. Dercz, *Technologia wytwarzania oraz właściwości elektryczne i magnetyczne multiferroikowej ceramiki $Bi_5Ti_3FeO_{15}$* , Praca doktorska, Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Katedra materiałoznawstwa, Zakład Dydaktyki Przedmiotów Technicznych, 2009
66. Z. Raddaoui, R. Lahouli, S.El. Kossi, J. Dhahri, H. Belmabrouk, A. Bajahzar, *Study of conduction mechanism, electrical property, and nonlinear electrical behaviors of $Ba_{0.97}Bi_{0.02}Ti_{0.9}Zr_{0.05}Nb_{0.04}O_3$ perovskite*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31(6), 2020, 4836-4849
67. G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, *A new group of ferroelectrics (with Layered Structure): I*, Fizika Tverdogo Tela (Leningrad), 1(1), 1959, 169-170
68. G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, *A new group of ferroelectrics (with Layered Structure): II*, Fizika Tverdogo Tela (Leningrad), 3(3), 1963, 896-901
69. N.A. Lomanova, M.I. Morozov, V.L. Ugolkov, V.V. Gusarov, *Properties of Aurivillius phases in the $Bi_4Ti_3O_{12}$ - $BiFeO_3$ system*, Inorganic Materials, 42(2), 2006, 189-195
70. C.N.R. Rao, B. Raveau, *Transition metal oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides*, Wiley-VCH, New York, 1998, 74-75
71. R.E. Newnham, R.W. Wolfe, J.F. Dorrian, *Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family*, Materials Research Bulletin, 6(10), 1971, 1029-1039

72. J.L. Hutchison, J.S. Anderson, C.N.R. Rao, *Electron microscopy of ferroelectric bismuth oxides containing perovskite layers*, Proceedings of the Royal Society of London, 355, 1977, 301-312
73. N.A. Lomanova, V.V. Gusarov, *Phase States in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 Section in the Bi_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 System*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 56(4), 2011, 616–620
74. N.A. Lomanova, V.V. Gusarov, *Electrical Properties of Perovskite-Like Compounds in the Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - TiO_2 System*, Inorganic Materials, 47(4), 2011, 420–425
75. A. Srinivas, M.M. Kumar, S.V. Suryanarayana, T. Bhimasankaram, *Investigation of dielectric and magnetic nature of $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$* , Materials Research Bulletin, 34(6), 1999, 989-996
76. M.I. Morozov, N.A. Lomanova, V.V. Gusarov, *Specific Features of BiFeO_3 Formation in a Mixture of Bismuth(III) and Iron(III) Oxides*, Russian Journal of General Chemistry, 73(11), 2003, 1772-1776
77. M.I. Morozov, V.V. Gusarov, *Synthesis of $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ Compounds in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 System*, Inorganic Materials, 38(7), 2002, 723-729
78. A.A. Amirov, A.B. Batdalov, S.N. Kallaev, Z.M. Omarov, I.A. Verbenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, *Specific Features of the Thermal, Magnetic, and Dielectric Properties of Multiferroics BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$* , Physics of the Solid State, 51(6), 2009, 1189–1192
79. M. Krzhizhanovskaya, S. Filatov, V. Gusarov, P. Paufler, R. Bubnova, M. Morozov, D.C. Meyer, *Aurivillius Phases in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiFeO}_3$ System: Thermal Behaviour and Crystal Structure*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 631(9), 2005, 1603–1608
80. N.A. Lomanova, V.V. Gusarov, *Effect of the Phase Composition of the Starting Mixture on the Formation of the Layered Perovskite-Like Compound $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$* , Russian Journal of Inorganic Chemistry, 55(10), 2010, 1541-1545
81. M.J. Buerger, *Polymorphism and phase transformations*, Fortschritte Mineralogie, 39, 1961, 9-24
82. G. Wang, Y. Huang, S. Sun, J. Wang, R. Peng, Y. Lu, *Layer Effects on the Magnetic Behaviors of Aurivillius Compounds $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+1}$ ($n=6,7,8,9$)*, Journal of the American Ceramic Society, 99(4), 2016, 1318–1323

83. Y. Huang, L. Mi, J. Qin, S. Bi, H.J. Seo, *Synthesis, Optical and Magnetic Properties of Six-Layered Aurivillius Bismuth Ferritanate*, Journal of the American Ceramic Society, 2018
84. M.M. Bućko, J. Polnar, J. Lis, J. Przewoźnik, K. Gąska, C. Kapusta, *Magnetic properties of the $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ Aurivillius phase doped with samarium*, Advances in Science and Technology, 77, 2012, 220–224
85. W.L. Warren, K. Vanheusden, D. Dimos, G.E. Pike, B.A. Tuttle, *Oxygen vacancy motion in perovskite oxides*, Journal of the Ceramic Society, 79(2), 1996, 536-38
86. S.J. Patwe, S.N. Achary, J. Manjanna, A.K. Tyagi, S.K. Deshpande, S. K. Mishra, P.S.R. Krishna, A.B. Shinde, *Observation of a new cryogenic temperature dielectric relaxation in multiferroic $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$* , Applied Physics Letters, 103(12), 2013, 122901 (1-4)
87. S.P. Singh, A.K. Singh, D. Pandey, S.Y. Yusuf, *Dielectric relaxation and phase transitions at cryogenic temperatures in $0.65[\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-0.35\text{PbTiO}_3$ ceramics*, Physical Review B, 76, 2007, 054102 (1-8)
88. D. Viehland, *Symmetry-adaptive ferroelectric mesostates in oriented $\text{Pb}(\text{Bi}_{1/3}\text{BII}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ crystals*, Journal of Applied Physics, 88(8), 2000, 4794-4806
89. A.K. Tagantsev, *Vogel-Fulcher Relationship for the Dielectric Permittivity of Relaxor Ferroelectrics*, Physical Review Letters, 72(7), 1994, 1100-1103
90. R. Pirc, R. Blinc, *Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics*, Physical Review B, 76, 2007, 020101(R)
91. H.J. Lee, Ch.W. Ahn, S.S. Won, A. Tange, B.Ch. Park, H.J. Seog, I.W. Kim, *Pure Ferroelectric Polarization of Lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Thin Films by Using the Double Wave Method*, Journal of the Korean Physical Society, 66(9), 2015, 1401-1405
92. S. Hong, *Nanoscale Phenomena in Ferroelectric Thin Films*, Academic Publishers, Kluwer, 2004
93. N. Kocoń, J. Dzik, D. Szalbot, T. Pikula, M. Adamczyk-Habrajska, B. Wodecka-Duś, *Synthesis and dielectric properties of Nd moped $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ceramics*, Archives of Metallurgy and Materials, 66(2), 2021, 359-365
94. N.V. Prasad, G.S. Kumar, *Low temperature magnetoelectric measurements on rare earth substituted bismuth layered structure ferroelectromagnetic ceramic*, Materials Science and Engineering: B, 108(3), 2004, 194–199

95. S. Sun, Y. Ling, R. Peng, M. Liu, X. Mao, X. Chen, R.J. Knize, Y. Lu, *Synthesis of Ni-substituted $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ ceramics and their superior room temperature multiferroic properties*, RSC Advances, 3(40), 2013, 18567-18572
96. A. Kan, H. Ogawa, Y. Inami, T. Moriyama, *Synthesis and ferroelectric properties of bismuth layer-structured $(Bi_{7-x}Sr_x)(Fe_{3-x}Ti_{3+x})O_{21}$ solid solutions*, Physica B, 406, 2011, 3170-3174
97. W. Ge, K. Liu, S. Deng, L. Shen, P. Yang, M. Liu, Y. Lu, *Tunable morphology, bandgap, photocatalysis and magnetic properties of $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$ nanocrystals by doping cobalt ions*, Journal of Alloys and Compounds, 799, 2019, 474-480
98. W. Balcerowiak, *DSC – Charakteryzowanie przemian fazowych*, III SAT'02, Zakopane, 2002, 49-66
99. M. Szachyńska-Hebda, *Analiza termiczna w badaniach materiałów biologicznych*, Czasopismo Techniczne 6, Środowisko 2-Ś, 6, 2011, 227-234
100. <https://www.labportal.pl/article/wykorzystanie-analazy-termicznej-w-okreslaniu-wlasciwosci-odpadow-mineralnych> (wejście z dnia 22.12.2020r.)
101. M. Wesołowski, *Współczesne metody analizy termicznej: podstawowe pojęcia i definicje*, Laboratorium, 3, 2007, 40 – 44
102. W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002
103. D. Schultze, *Termiczna analiza różnicowa*, PWN, Warszawa, 1974
104. http://kckizw.ceramika.agh.edu.pl/Tresc/Dydaktyka/Zaawansowane_Metody_Badan_IM_C/Download/Analiza_termiczna_KOSPEKT_2011.pdf (wejście z dnia 22.12.2021)
105. <http://kcimo.pl/pl/przedmiot/Materialoznawstwo-EAIIIB> Ćwiczenie 5 (wejście z dnia 22.12.2021)
106. <http://www.itim.us.edu.pl/> (wejście z dnia 11.07.2019)
107. <https://www.jeolbenelux.com/JEOL-BV-News/jsm-7100f-thermal-field-emission-electron-microscope> (wejście z dnia 04.03.2021 22:28)
108. https://pl.wikipedia.org/wiki/Skaningowy_mikroskop_elektronowy (wejście z dnia 04.03.2021 19:27)
109. A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, *Nanocharacterisation*, The Royal Society of Chemistry, UK, 2007
110. A. Barbacki, *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2003

111. M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont, *Krystalografia i chemia strukturalna*, PWN, Warszawa, 1984
112. P. Luger, *Rentgenografia strukturalna monokryształów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1989
113. B.J. Kowalski, W. Paszkowicz, E.A. Gorlich, *Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych*, Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchrotronowego, Warszawa, Kraków, 2011
114. <http://www.kew.agh.edu.pl/dokumenty/7.pdf> (wejście dnia 07.03.2021)
115. A. Deptuch, *Badania struktury faz krystalicznych i ciekłokrystalicznych związków z szeregu homologicznego nOS5 metodami komplementarnymi*, Praca magisterska na kierunku Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 2015
116. J. Dudek, *Technologia, właściwości i zastosowanie ceramiki ferroelektrycznej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1985
117. M. Lisowski, *Pomiary rezystywności i przenikalności elektrycznej dielektryków stałych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004
118. J.M. Janik, *Fizyka chemiczna: Dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych*, PWN, Warszawa, 1989
119. M. Adamczyk-Habrajska, *Synteza i badania właściwości ceramiki BaBi₂Nb₂O₉*, Wydawnictwo Gnome, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2012
120. A.R. West, D.C. Sinclair, N. Hirose, *Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy*, Journal of Electroceramics, 1(1), 1997, 65-71
121. T. Zajt, *Metody voltamperometryczne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna*, Wydawnictwo Gdańskie, Gdańsk, 2001
122. B.A. Boukamp, *Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances*, Solid State Ionics, 169, 2004, 65-73
123. B.A. Boukamp, *Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurement in solid state electrochemistry*, Solid State Ionic, 62, 1993, 131-141
124. B. Wodecka-Duś, *Właściwości perowskitowej ceramiki ferroelektrycznej na bazie tytanianu baru*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2017

125. B.A. Boukamp, *A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immitance data of electrochemical systems*, Solid State Ionic, 20, 1986, 31-44
126. B.R. Kirupakar, B.A. Vishwanath, M.P. Sree, *Vibrating sample magnetometer ond its application in characterisation of magnetic property of the anti cancer drug magnetic microspheres*, International Journal of Pharmaceutics&Drug Analysis, 4(5), 2016, 227-233
127. A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998
128. A.W. Pacyna, K. Ruebenbauer, *General theory of vibrating magnetometry with extendedcoils*, Journal of Physics E: Scientific Instruments, 17, 1984, 141-154
129. V. Lopez-Dominguez, A. Quesada, J.C. Guzmán-Mínguez, L. Moreno, M. Lere, J. Spottorno, M.A. García, *A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples*, Review of Scientific Instruments, 89(3), 2018, 034707
130. S. Foner, *Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer*, Review of Scientific Instruments, 30, 1959, 548
131. J. Clarke, *SQUIDS*, Scientific American, 271(2), 1994, 46-53
132. A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003
133. karta charakterystyki SrCO₃
134. D.Bochenek, M. Płońska, J. Dudek, Z. Surowiak, *Applications of the thermal analysis in preparation and investigation of the ceramic ferroics and multiferroics*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 101, 2010, 623-631
135. A. Snedden, Ch.H. Hervochoes, P. Lightfoot, *Ferroelectric phase transition in SrBi₂Nb₂O₉ and Bi₅Ti₃FeO₁₅*, Physiacl Review B, 67, 2003, 0921032-1-4
136. N.A. Lomanova, V.L. Ugolkov, V.V. Gusarov, *Thermal Behavior of Layered Perovskite-Like Compounds in the Bi₄Ti₃O₁₂-BiFeO₃ System*, Glass Physics and Chemistry, 33 (6), 2007, 608-612
137. J.B. Li, Y.P. Huang, G.H. Rao, G.Y. Liu, J. Luo, J.R. Chen, J.K. Liang, *Ferroelectric transition of Aurivillius compounds Bi₅Ti₅FeO₁₅ and Bi₆Ti₃Fe₂O₁₈*, Applied Physics Letters, 96, 2010, 222903
138. F. Chu, D. Damjanovic, O. Steiner, N. Setter, *Piezoelectricity and Phase Transitions of the Mixed-Layer Bismuth Titanate Niobate Bi₇Ti₄NbO₂₁*, Journal of the American Ceramic Society, 78 (11), 1995, 3142-44

139. J. Lis, R. Pampuch, *Spiekanie*, AGH, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2000
140. Z. Lei, Y. Huang, M. Liu, W. Ge, Y. Ling, R. Peng, X. Mao, X. Chen, Y. Lu, *Ferroelectric and ferromagnetic properties of $Bi_{7-x}La_xFe_{1.5}Co_{1.5}Ti_3O_{21}$ ceramics prepared by the hot-press method*, Journal of Alloys and Compounds, 600, 2014, 168-171
141. D. Szalbot, J.A. Bartkowska, K. Feliksik, M. Bara, M. Chronik, M. Adamczyk-Habrajska, *Correlation between structure, microstructure and dielectric properties of $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ ceramics obtained in different conditions*, Archives of Metallurgy and Materials, 65 (2), 2020, 879-884
142. D. Triyono, S.N. Fitria, U. Hanifah, *Dielectric analysis and electrical conduction mechanism of $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ ceramics*, RCS Advances, 10, 2020, 18323-18338
143. A.K. Jonscher, *The 'universal' dielectric response*, Nature, 267, 1977, 673-679
144. S. Sen, R.N.P. Choudhary, *Impedance studies of Sr modified $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ ceramics*, Materials Chemistry and Physics, 87 (2-3), 2004, 256-263
145. B.A. Boukamp, J.R. Macdonald, *Alternatives to Kramers-Kronig transformation and testing, and estimation of distributions*, Solid State Ionics, 74 (1-2), 1994, 85-101
146. B.A. Boukamp, *A linear Kramers-Kronig transform test for immittance data validation*, Journal of The Electrochemical Society, 142, 1995, 1885-1894
147. D. Czekaj, *Technology, properties and applications of pzt thin films*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2002
148. E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Wiley-Interscience, A.J. Wiley&Sons, Inc. Publication, 2005
149. S. Sahoo, P.K. Mahapatara, R.N.P. Choudhary, *The structural, electrical and magnetoelectric properties of soft-chemically-synthesized $SmFeO_3$ ceramics*, Journal of Physics D: Applied Physics, 49, 2016, 035302 (1-13)
150. B. Garbarz-Glos, W. Bąk, M. Antonova, M. Pawlik, *Structural, microstructural and impedance spectroscopy study of functional ferroelectric ceramic materials based on barium titanate*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 49, 2013, 012031 (1-5)
151. D.C. Sinclair, A.R. West, *Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting $BaTiO_3$ showing positive temperature coefficient of resistance*, Journal of Applied Physics, 66, 1989, 3850-3856

152. P. Braun, Ch. Uhlmann, A. Weber, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, *Separation of the bulk and grain boundary contributions to the total conductivity of solid lithium-ion conducting electrolytes*, Journal of Electroceramics, 38, 2017, 157-167
153. K.P. Sunanda, P.L. Deepti, R.N.P. Choudhary, B. Behera, *Dielectric, impedance and modulus spectroscopy of BaBi₂Nb₂O₉*, Journal of Electroceramics, 40, 2018, 338-346
154. A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, część: B.E. Conway, J.O'M. Bockris, R.E. White (Eds), Modern Aspects of Electrochemistry, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 32, 1999, 143-248
155. S. Holm, T. Holm, O.G. Msrtsinsen, *Simple circuit equivalents for the constant phase element*, PLOS ONE, 2021, 1-12
156. D. Mančić, V. Paunović, M. Vijatović, B. Stojanović, Lj. Živković, *Electrical characterization and impedance response of lanthanum doped barium titanate ceramics*, Science of Sintering, 40, 2008, 283-294
157. Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, Ch. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, *Colossal dielectric permittivity of BaTiO₃-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering*, Journal of Electroceramics, 22, 2009, 238-244
158. K. Kathayat, A. Panigrahi, A. Pandey, S. Kar, *Characterization of electrical behavior of Ba₅HoTi₃V₇O₃₀ ceramic using impedance analysis*, Materials Science and Application, 3, 2012, 390-397
159. 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), 2012, 231-238
160. J.C. Chen, J.M. Wu, *Dielectric properties and ac conductivities of dense single-phased BiFeO₃ ceramics*, Applied Physics Letters, 91, 2007, 182903:1-3
161. B.V. Prasad, G.N. Rao, J.W. Chen, D.S. Babu, *Relaxor ferroelectric like giant permittivity in PrCrO₃ semiconductor ceramics*, Materials Chemistry and Physics, 126 (3), 2011, 918-921
162. N.A. Wójcik, N.S. Tagiara, D. Moncke, E.I. Kamitsos, S. Ali, J. Ryl, R.J. Barczyński, *Mechanism of hopping conduction in Be-Fe-Al-Te-O semiconducting glasses and glass-ceramics*, Journal of Materials Science, 57, 2022, 1633-1647
163. A. Ghosh, *Frequency-dependent conductivity in bismuth-vanadate glassy semiconductors*, Physical Review B, 41 (4), 1990, 1479-1488

164. M.F. Kotkata, F.A. Abdel-Wahab, H.M. Maksoud, *Investigations of the conduction mechanism and relaxation properties of semiconductor Sm doped a-Se films*, Journal of Physics D: Applied Physics, 39, 2006, 2059-2066
165. M. Dult, R.S. Kundu, S. Murugavel, R. Punia, N. Kishore, *Conduction mechanism in bismuth silicate glasses containing titanium*, Physica B, 452, 2014, 102-107;
166. 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, 083701-1-5
167. A.R. Long, *Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors*, Advances in Physics, 31 (5), 1982, 553-637
168. H.I. Yoo, Ch.S. Kim, *Electrical properties and defect structure of $Y_{1-x}Ca_xFeO_3$ orthoferrites*, Solid State Ionics, 53-56, 1992, 583-591
169. A. Pelaiz-Barranco, J.D.S. Guerra, R. Lopez-Noda, E.B. Araujo, *Ionized oxygen vacancy – related electrical conductivity in $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0,90}Ti_{0,10})_{1-x/4}O_3$ ceramics*, Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 2008, 215503-1-5
170. Ch. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PwN, Warszawa, 1999
171. A. Srinivas, D.W. Kim, K.S. Hong, S.V. Suryanarayana, *Study of magnetic and magnetoelectric measurements in bismuth iron titanate ceramic – $Bi_8Fe_4Ti_3O_{24}$* , Materials Research Bulletin, 39, 2004, 55-61
172. E. Jartych, T. Pikula, M. Mazurek, A. Lisińska-Czekaj, D. Czekaj, K. Gaska, J. Przewoźnik, C. Kapusta, Z. Surowiec, *Antiferromagnetic spin glass-like behavior in sintered multiferroic Aurivillius $Bi_{m+1}Ti_3Fe_{m-3}O_{3m+3}$* , 342, 2013, 27-34
173. M.Kiwi, *Exchange bias theory*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 234, 2001, 584-595
174. J. Nogués, I.K. Schuller, *Exchange bias*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 192, 1999, 203-232
175. S. Demitras, A.R. Koymen, H. Zeng, *Oscillatory temperature dependence of exchange bias for Fe/Gd ferrimagnets*, Journal of Physics: Condensed Matter, 16, 2004, L213-L220
176. W.C. Cain, M.H. Krydel, *Investigation of Exchange mechanism in NiFeTbCo bilayers*, Journal of Applied Physics, 67, 1990, 5722-5724

177. Ł. Dubiel, *Elektronowy rezonans magnetyczny w stopach Heuslera $Ni_{50-x}Co_xMn_{35,5}In_{14,5}$* , Rozprawa doktorska, Rzeszów 2019
178. A.K. Pathak, M. Khan, B.R. Gautam, S. Stadler, I. Dubenko, N. Ali, *Exchange bias in bulk Ni-Mn-In-based Heusler alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321, 2009, 963-965
179. A. Bundela, I. Himani, R. Ranjan, R. Singh, *Exchange bias effect: a brief review*, International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology, 9 (2), 2022, 2773-2790
180. A. Szewczyk, A. Wiśniewski, A. Puźniak, H. Szymczyk, *Magnetyzm i nadprzewodnictwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012
181. A. Petrouchik, *Strukturalne i magnetyczne właściwości struktur wielowarstwowych Gd/Cr otrzymanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych*, praca doktorska, Instytut Fizyki, PAN, Warszawa, 2009
182. J. Nogues, D. Lederman, T. J. Moran, I. K. Schuller, *Positive exchange bias in FeFe₂-Fe Bilayers*, Physical Review Letters, 76 (24), 1996, 4624-4627
183. A.P. Pikul, *Wybrane zagadnienia z fizyki magnetyków*, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław, 2012
184. K. Racka-Dzietko, *Struktura i właściwości magnetyczne nanocząstek Fe-Cr w funkcji zawartości chromu*, Praca doktorska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 2007
185. P. Tracz, *Własności magnetyczne związków opartych o jony kobaltu i oktacyjanowolframanu*, Praca doktorska, Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk, Kraków, 2009
186. G. Wang, Z. Chen, H. He, D. Meng, H. Yang, X. Mao, Q. Pan, B. Chu, M. Zuo, R. Peng, Z. Fu, X. Zhai, Y. Lu, *Room Temperature, Exchange Bias in Structure-Modulated Single-Phase Multiferroic Materials*, Chemistry of Materials, 30, 2018, 6156-6163
187. Y. Yin, F. Liu, X. Mao, W. Wang, *Multiferroic properties of $Bi_{5,75}R_{0,25}Fe_{1,4}Ni_{0,6}Ti_3O_{18}$ ($R_{1/4}Eu, Sm, Nd, Bi$ and La) ceramics*, Journal of Rare Earths, 40, 2022, 112-117
188. C.M. Raghavan, J.W. Kim, J.Y. Choi, J-W. Kim, *Effects of donor W^{6+} -ion doping on the microstructural and multiferroic properties of Aurivillius $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ thin film*, Applied Surface Science, 346, 2015, 201-206

189. X. Wen, Z. Chen, E. Liu, X. Lin, Ch. Chen, *Effect of Ba and Mn doping on microstructure and multiferroic properties of BiFeO₃ ceramics*, Journal of Alloys and Compounds, 678, 2016, 511–517
190. J. Bobić, N. Ilić, V. Veerapandiyan, M.V. Petrović, M. Deluca, A. Dzunuzović, J. Vukumirović, K. Ning, K. Reichamnn, S. Tidrow, *Tailoring the ferroelectric and magnetic properties of Bi₅Ti₃FeO₁₅ ceramics by doping with Co and Y*, Solid State Sciences, 123, 2022, 106802
191. J. Zhang, D. Song, J-K. Lee, *Formation of anisotropic grains and modified ferroelectric properties in Cr-doped Bi₅FeTi₃O₁₅ thin films*, American Ceramic Society, 104 (11), 2021, 5733-5739
192. R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 1995
193. J. Raj, S. Biswas, V. Kamble, *Crossover from small polaron tunneling to correlated barrier hopping and its evolution with thermal instability of SnO surface*, Applied Surface Science, 624, 2023, 157078
194. S. Karmakar, D. Behera, *Non-overlapping small polaron tunnelling conduction coupled dielectric relaxation in weak ferromagnetic NiAl₂O₄*, Journal of Physics: Condensed Matter, 31 (24), 2019, 245701-34
195. M.M. Bućko, J. Polnar, J. Lis, J. Przewoźnik, K. Gąska, C. Kapusta, *Magnetic properties of the Bi₇Fe₃Ti₃O₂₁ Aurivillius phase doped with samarium*, Advances in Science and Technology, 77, 2012, pp.220–224
196. R. Das, R.N.P. Choudhary, *Dielectric relaxation and magneto-electric characteristics of lead-free double perovskite: Sm₂NiMnO₆*, Journal of Advanced Ceramics, 8 (2), 2019, 174-185
197. S. Sun, G. Wang, Y. Huang, J. Wang, R. Peng, Y. Lu, *Structural transformation and multiferroic properties in Gd-doped Bi₇Fe₃Ti₃O₂₁ ceramics*, RSC Advances, 4, 2014, 0440-30446
198. V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, I.K. Bdikin, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, J.M. Vieira, A.L. Kholkin, *Crystal structure and multiferroic properties of Gd-substituted BiFeO₃*, Applied Physics Letters, 93, 2008, 262905-3
199. N.V. Prasad, G.S. Kumar, *Magnetic and magnetoelectric measurements on rare-earth-substituted five-layered Bi₆Fe₂Ti₃O₁₈ compound*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 213, 2000, 349-356

200. O. Diéguez, J. Iniguez, *First-Principles investigation of morphotropic transitions and phase-change functional responses in $\text{BiFeO}_3\text{-BiCoO}_3$ multiferroic solid solutions*, Physical Review Letters, 107, 2011, 057601-5
201. J. Datta, A. Dey, S.K. Neogi, M. Das, S. Middya, R. Jana, S. Bandyopadhyay, A. Layek, P.P. Ray, *Application Possibility of $\text{Mn}_{0.04}\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.91}\text{O}$ in Electronic and Magnetic Devices*, IEE Transactions On Electronic Devices, 64 (11), 2017, 4724-4730
202. Z. Ujma, M. Adamczyk-Habrajska, J. Hańderek, *Relaxor properties of $(\text{Pb}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 18 (14), 1998, 2201-2207

STRESZCZENIE

Praca doktorska pt.: „Wytwarzanie i właściwości ceramiki multiferroicznej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ modyfikowanej jonami homo- i heterowalencyjnymi” przedstawia technologię oraz właściwości multiferroicznych materiałów ceramicznych $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ oraz $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ dla $x = (0, 0,2, 0,4, 0,6)$. Związki te posiadają strukturę Aurivilliusa i wytworzone zostały metodą reakcji syntezy w fazie stałej z mieszaniny prostych tlenków i węglanów. Wytworzone proszki ceramiczne były zagęszczane metodą spiekania swobodnego w atmosferze powietrza. Bazowy materiał badań, mianowicie ceramikę $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, zmodyfikowano homowalencyjnymi jonami gadolinu Gd^{3+} oraz heterowalencyjnymi jonami strontu Sr^{2+} . Domieszki podstawiano w podsięć A, w miejsce jonów bizmutu Bi^{3+} .

Niniejsza praca została podzielona na jedenaście rozdziałów. W rozdziale pierwszym przedstawiono wprowadzenie do tematyki oraz zakres podjętych działań i wykonanych badań. W rozdziale drugim skupiono się na krótkiej historii oraz opisie materiałów multiferroicznych. Trzeci rozdział dotyczy aktualnego stanu wiedzy na temat bazowego związku $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ – metod wytwarzania oraz wpływu domieszkowania na właściwości tejże ceramiki. Kolejny rozdział (rozdział czwarty) przedstawia sformułowaną tezę oraz szczegółowe cele pracy. Rozdział piąty opisuje metodykę badań wykorzystanych do zbadania i opisu wszystkich wytworzonych materiałów ceramicznych, a rozdział szósty skupia się na opisie przeprowadzonego procesu technologicznego. Dalsza część pracy doktorskiej została podzielona na trzy części. W pierwszej części (rozdział siódmy) opisano wpływ czasu finalnego spiekania ($t_s = \{4, 8, 12, 16, 20\}$ h) na właściwości elektryczne niedomieszkowanej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, a następnie skupiono się na właściwościach elektrycznych i magnetycznych ceramiki bazowej spiekanej w czasie $t_s = 4$ h. W kolejnej części (rozdział ósmy) omówiono wpływ domieszki heterowalencyjnej Sr^{2+} na mikrostrukturę oraz dokonano analizy składu chemicznego ceramiki $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0,5x}$ dla $x = (0,2, 0,4, 0,6)$. Następnie przedstawiono właściwości elektryczne i magnetyczne tychże materiałów. Analogicznie w trzeciej części niniejszej dysertacji doktorskiej (rozdział dziewiąty) zamieszczono informacje dotyczące właściwości ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ domieszkowanej jonami gadolinu. Rozdział dziesiąty stanowi podsumowanie, które jest rezultatem części doświadczalnej i studiów literaturowych. W ostatnim, jedenastym rozdziale, przedstawiono spis literatury cytowanej w niniejszej pracy doktorskiej.

ABSTRACT

The Ph.D thesis titled "Fabrication and properties of homovalent and heterovalent ion-modified $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ multiferroic ceramics" presents the technology and properties of multiferroic ceramic materials $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ and $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ with $x = (0, 0.2, 0.4, 0.6)$. These compounds possess the Aurivillius structure and were synthesized by the solid-state reaction from a mixture of simple oxides and carbonates. The synthesized ceramic powders were densified by the method of free sintering in an air atmosphere. The basic research material, namely $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ceramic, was modified with homovalent gadolinium ions Gd^{3+} and heterovalent strontium ions Sr^{2+} . The dopants were substituted in the A-site sublattice, replacing bismuth ions Bi^{3+} .

This Ph.D thesis has been divided into eleven chapters. Chapter one introduces the topic, the scope of the research, and the conducted studies. Chapter two focuses on a brief history and description of multiferroic materials. The third chapter concerns the current state of knowledge about the base compound $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ - the fabrication method, and the effect of doping on the properties of this ceramic. The subsequent chapter (Chapter four) formulates the thesis statement and presents detailed research objectives. Chapter five describes the research methodology used to investigate and characterize all the synthesized ceramic materials, while Chapter six describes the technological process. The next step of this Ph.D thesis is divided into three parts. In the first part (Chapter seven), the influence of final sintering time ($t_s = \{4, 8, 12, 16, 20\}$ h) on the electrical properties of the undoped $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ceramic is discussed, followed by an examination of the electrical and magnetic properties of the base ceramic sintered for $t_s = 4$ h. In the subsequent part (Chapter eight), the influence of heterovalent Sr^{2+} doping on the microstructure and chemical composition analysis of $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21-0.5x}$ ceramics with $x = (0.2, 0.4, 0.6)$ is presented, along with their electrical and magnetic properties. Similarly, in the third part of this Ph.D thesis (Chapter nine), information regarding the properties of $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ceramics doped with gadolinium ions is provided. Chapter ten is a summary, presenting the results of the experimental work and literature studies. The final chapter (Chapter eleven) provides a bibliography of the references cited in this Ph.D thesis.