

Uniwersytet Śląski

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Praca Doktorska

**Synteza ceramik z polimerowych prekursorów i hodowla
monokryształów $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$,
 $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ i $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ oraz porównanie
ich właściwości fizycznych**

Irena Gruszka

Promotor: prof. dr hab. Antoni Kania



Chorzów, 2023

Streszczenie

Rozprawa doktorska ma charakter eksperymentalno–technologiczny. W części pierwszej scharakteryzowano metody, które zastosowano do zsyntezowania badanych w pracy materiałów o strukturze krystalicznej typu perowskitu oraz przedstawiono stan wiedzy na ich temat. Prace technologiczno–badawcze opisano w części drugiej i trzeciej. Dotyczyły one związków $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN) i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT) oraz związków wolnych od ołowiu, takich jak: $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN) i $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ATN). Pierwsze z nich należą do interesujących materiałów multiferroicznych ze względu na występujący w nich efekt sprzężenia elektro-magnetycznego. Natomiast drugie należą do piezoelektrycznych bezołowiowych niobianów i stanowią obiecującą alternatywę dla znanych materiałów takich jak: PZT, PMN-PT, PZN-PT będących od ponad 50 lat liderami wśród piezoelektryków. Oprócz tego mogą one znaleźć zastosowanie w urządzeniach mikrofalowych, fotowoltaicznych oraz magazynujących energię. W ostatniej, czwartej części pracy zawarto podsumowanie pracy oraz wypływające z niej wnioski.

W niniejszej rozprawie położono nacisk na opracowanie nowej technologii otrzymywania materiałów: PFN, PFT, ALN i ATN opartej na zmodyfikowanej metodzie przetwarzania zol-żel (Pechini i Marcilly) oraz wykorzystaniu jej do zsyntezowania wyżej wymienionych związków. W wyniku przetwarzania zol-żelowego otrzymano odpowiednie prekursory polimerowe dla wymienionych materiałów. Ostatecznie w wyniku jednoetapowego procesu spiekania otrzymano dobrej jakości ceramiki, w znacznie niższych temperaturach niż ma to miejsce w powszechnie stosowanej metodzie konwencjonalnej. Głównym celem było uzyskanie jednofazowych, dobrej jakości materiałów ceramicznych o strukturze perowskitu. Opracowane technologie są pierwszymi, które zastosowano do otrzymywania tych konkretnych materiałów. Niniejsza praca miała również na celu uzyskanie dobrej jakości monokryształów PFN i PFT za pomocą metody wysokotemperaturowej hodowli z roztworu. Wytwarzanie tych materiałów zarówno w postaci ceramik, jak i monokryształów jest bardzo utrudnione. Celem przeprowadzonych badań eksperymentalno–technologicznych było sprawdzenie skuteczności i efektywności zastosowanych metod technologicznych do otrzymywania wyżej wymienionych materiałów. Uzyskane ceramiki oraz kryształy przebadano pod kątem zgodności struktury krystalograficznej, analizy składu oraz scharakteryzowano ich właściwości fizyczne. Zastosowane w pracy metody eksperymentalne to: dyfrakcja rentgenowska (XRD), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC),

badania dielektryczne i magnetyczne. Wszystkie z wykorzystanych metod potwierdziły skuteczność zastosowanych procesów technologicznych.

Abstract

The doctoral dissertation is based on the experimental and technological nature of the project. The first part describes the methods used to synthesize materials with a perovskite-type crystal structure. Current research and the state of knowledge about them are presented. The technological and research works are described in the second and third parts showing the multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN) and $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PFT) and lead-free such as $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN) and $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ATN) compounds. The first two are interesting multiferroic materials with electromagnetic coupling.

The second group, in turn, belongs to the piezoelectric lead-free niobates and is a promising alternative to known materials such as PZT, PMN-PT, and PZN-PT, which have been leaders in piezoelectrics for over 50 years. In addition, they can be used in microwave, photovoltaic, and energy storage devices. The last, fourth part of the work consists of a summary and conclusions.

The dissertation emphasizes the development of new technology for obtaining materials: PFN, PFT, ALN, and ATN, based on a modified sol-gel processing method (Pechini and Marcilly) used for synthesizing the compounds mentioned above. As a result of the sol-gel treatment, suitable polymer precursors for the materials were obtained. Ultimately, the single-stage sintering process resulted in the practical quality of the ceramics at much lower temperatures than the commonly used conventional method. The main goal was to obtain single-phase, good-quality ceramics with a perovskite structure. The technologies developed are the first to be used to obtain these specific materials. This work also aimed to get good-quality perovskite single crystals PFN and PFT by the high-temperature solution-grown method. The production of these materials in the form of ceramics and single crystals is not trivial. Experimental and technological research checked the effectiveness and efficiency of specialized methods used to obtain the materials mentioned above. The crystallographic structure, chemical composition, and physical properties of all obtained ceramics and crystals were characterized. The experimental methods used in work are X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), dielectric and magnetic tests. All the applied methods confirmed the effectiveness of the used technological processes.

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi prof. dr hab. Antoniemu Kani za opiekę naukową nad przebiegiem mojej pracy badawczej oraz redakcję niniejszej rozprawy doktorskiej. Okazaną życzliwość, pomoc, rozmowy i poświęcony czas.

Chciałabym również wyrazić swoją wdzięczność wszystkim innym osobom, z którymi współpracowałam w czasie prowadzonych badań i powstawania mojej pracy w szczególności pani prof. dr hab. Małgorzacie Karolus, dr Julicie Piecha, a także pracownikom byłego Zakładu Fizyki Ferroelektryków Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

Dziękuję rodzinie, a zwłaszcza mojej córce za wsparcie i motywowanie do pisania.

Spis treści

WSTĘP	7
1. Część literaturowa	11
1.1. Charakterystyka zastosowanych metod technologicznych	12
1.1.1. Synteza ceramik - metoda reakcji w roztworach (zol-żel)	12
1.1.2. Hodowla monokryształów- metoda krystalizacji z roztworu (flux)	16
1.2. Materiały o strukturze perowskitu i ich właściwości	19
1.2.1. $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN) i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT)	23
1.2.2. $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN) i $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ATN)	25
1.3. Wprowadzenie do części eksperymentalnej	30
2. Część eksperymentalna	31
2.1. Synteza ceramik PFN, PFT, ALN i ATN z polimerowych prekursorów	32
2.2. Hodowla monokryształów	43
2.3. Metody charakteryzacji otrzymanych materiałów	46
2.4. Pomiar dielektryczny, kalorymetryczny i magnetyczny	47
3. Rezultaty pomiarów i dyskusja wyników	49
3.1. Badania ceramik PFN i PFT otrzymanych z polimerowych prekursorów	50
3.1.1. Charakteryzacja otrzymanych ceramik	50
3.1.2. Badania dielektryczne	55
3.1.3. Badania magnetyczne	60
3.1.4. Podsumowanie podrozdziału	61
3.2. Badania monokryształów PFN i PFT	63
3.2.1. Charakteryzacja otrzymanych kryształów PFN, PFNLi1, PFNLi2 i PFT	63
3.2.2. Badania dielektryczne	67
3.2.3. Badania kalorymetryczne	70
3.2.4. Podsumowanie podrozdziału	72
3.3. Badania ceramik ALN i ATN otrzymanych z prekursorów polimerowych	73
3.3.1. Charakteryzacja otrzymanych ceramik ALN i ATN	73
3.3.2. Badania kalorymetryczne	88
3.3.3. Podsumowanie podrozdziału	91
4. Podsumowanie	93
5. Wykaz Rysunków i Tabel	96
6. Literatura	101

WSTĘP

Motywacją do podjęcia powyższego tematu pracy było opracowanie nowych technologii i otrzymanie dobrej jakości materiałów multiferroicznych $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN) i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT) oraz ferrielektrycznych wolnych od ołowiu $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN) i antyferroelektrycznych $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ATN), które są bardzo interesujące zarówno ze względów poznawczych, jak i aplikacyjnych. Związki te należą do rodziny perowskitów tlenowych i są jednymi z ważniejszych wykorzystywanych w praktyce, ze względu na ich wysoką stabilność mechaniczną i termiczną oraz możliwość wytwarzania w postaci ceramik, monokryształów, cienkich warstw oraz kompozytów. Wyróżniają się także specyficznymi właściwościami fizycznymi: dużą wartością przenikalności elektrycznej, występowaniem pętli histerezy elektrycznej, silnymi efektami: piezoelektrycznym, piroelektrycznym i elektrooptycznym. Ponadto w multiferroikach obserwuje się zjawisko sprzężenia elektromagnetycznego. Obecnie są one szeroko badane pod kątem wielofunkcyjnych zastosowań między innymi takich jak: elementy pamięci, magnetyczne czujniki i siłowniki, elementy nanoelektroniki, dielektryczne kondensatory do magazynowania energii elektrycznej, ferroelektryczne fotowoltaiki. Dzięki temu mogą być wykorzystywane w rozmaitych obszarach działalności ludzkiej, jak medycyna, motoryzacja, militaria, astronautyka.

Wymienione powyżej złożone perowskity żelazo-niobian ołowiu $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ i żelazo-tantal ołowiu $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ są ważnymi multifunkcyjnymi materiałami. Współistnienie w nich, w szerokim zakresie temperatur, uporządkowania ferroelektrycznego i antyferromagnetycznego prowadzi do pojawienia się efektu sprzężenia magnetoelektrycznego, który może być wykorzystany w szeregu różnorodnych zastosowań. Chociaż doskonale pod względem właściwości zawierają toksyczny ołów, co powoduje coraz bardziej ograniczany zakres ich praktycznego użycia. Jest to przyczyną obserwowanych w ostatnich dwóch dekadach intensywnych poszukiwań przyjaznych dla środowiska bezołowiowych materiałów o podobnych właściwościach i możliwościach aplikacyjnych. Fakt ten nie powoduje jednakże istotnego spadku zainteresowania uczonych podstawowymi właściwościami związków na bazie ołowiu.

Bardzo obiecującymi zamiennikami związków ołowiowych są bezołowiowe materiały na bazie niobianu srebra AgNbO_3 (AN) o strukturze perowskitu. Wprowadzenie litu bądź potasu do ferrielektrycznego AN powoduje wzmocnienie właściwości ferroelektrycznych roztworów stałych $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN) i $\text{Ag}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ (AKN), podczas gdy sodu czy tantalu wzmocnienie właściwości antyferroelektrycznych roztworów $\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ (ANN)

i $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ATN). W efekcie tych podstawień roztwory stałe ALN i AKN wykazują między innymi bardzo dobre właściwości piezoelektryczne. Z kolei roztwory stałe ANN i ATN cechują się wysoką gęstością gromadzenia energii elektrycznej. Są także doskonałymi materiałami mikrofalowymi charakteryzującymi się wysoką przenikalnością elektryczną. Warto dodać, że materiały na bazie niobianu i tantalenu srebra są dodatkowo wielce efektywnymi fotokatalizatorami wykorzystywanymi do rozczepienia wody i utylizacji zanieczyszczeń środowiskowych. Wymienione powyżej charakterystyki przyczyniły się do intensywnego wzrostu zainteresowania badaniami podstawowych i utylizacyjnych właściwości tych materiałów w ostatniej dekadzie.

Stwierdzono, że najbardziej skutecznym sposobem tworzenia wieloskładnikowych związków tlenkowych o pożądanymi właściwościami jest synteza roztworów stałych. Powszechnie stosowaną technologią jest metoda konwencjonalnej reakcji w fazie stałej. Polega ona na dyfuzji atomów i przebiega w wysokich temperaturach. Podczas procesu spiekania występuje zawsze rekrytalizacja, która w konsekwencji powoduje większą porowatość i pogarsza właściwości danego produktu. Stąd, aby polepszyć strukturę i wyeliminować udział porowatości do minimum w pracy do przeprowadzenia reakcji zastosowano technikę zol-żelową. Użycie w niej niższych temperatur niż w metodzie klasycznej wpływa zdecydowanie korzystniej na ich właściwości dielektryczne. Ponadto, pierwszy etap tego procesu zachodzi w roztworze co zapewnia doskonałą homogeniczność materiału wyjściowego. Złożony proces zol-żelowy polega na przemianie prekursorów na drodze reakcji hydrolizy oraz kondensacji w zol, który w wyniku polimeryzacji zostaje przekształcony w żel. Następnie w wyniku suszenia i kalcynacji otrzymuje się proszki, które poddane procesowi spiekania tworzą gęste ceramiki. Technologia zol-żelowa jest ponadto najbardziej nowoczesną i perspektywiczną drogą chemicznej syntezy nanoproszków i tworzenia cienkich warstw. Z powodu opisanych zalet, do otrzymania ceramik badanych w pracy materiałów wybrano metodę zol-żelową.

W odróżnieniu od ceramik wykazujących złożoną budowę i składających się z przypadkowo zorientowanych krystalicznych ziaren, łączącej je fazy szklistej i fazy gazowej (porów), monokryształy składają się z jednej fazy krystalicznej wykazującej w całej objętości symetrię translacyjną. Dlatego monokryształy uważane są za doskonalsze od ceramik, a wyniki ich badań są bardziej precyzyjne i wiarygodne od uzyskanych dla materiału ceramicznego.

Z reguły monokryształy perowskitów tlenowych otrzymuje się przez krystalizację ze stopionej substancji metodą Czochralskiego lub Bridgmana oraz przez krystalizację

z wysokotemperaturowych roztworów (metoda flux). Jednakże, metody Czochralskiego i Bridgmana wymagają specjalistycznej aparatury, a ponadto kryształy wielu związków perowskitowych topiących się niekongruentnie nie można otrzymać ze stopionej substancji. Dlatego są one hodowane z wysokotemperaturowych roztworów i tą metodą otrzymano badane w pracy monokryształy $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$.

Cel i tezy pracy

Przedstawiana praca ma dwa podstawowe cele: naukowy i praktyczny.

Naukowy:

- opracowanie nowych technologii i zsyntezowanie na ich podstawie dobrej jakości materiałów ceramicznych: $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN), $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT), $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN) i $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ATN) przy zastosowaniu polimerowych prekursorów otrzymanych w wyniku reakcji w roztworach (metoda zol-żelowa),
- wyhodowanie monokryształów $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN) czystych i domieszkowanych litem $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3:\text{Li}$ (PFN:Li) oraz $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT) metodą krystalizacji z wysokotemperaturowych roztworów,
- potwierdzenie efektywności wykorzystanych metod technologicznych do uzyskania dobrej jakości powyższych materiałów perowskitowych poprzez wykonanie badań strukturalnych (XRD), określenie morfologii i analizy składu (SEM) oraz badań kalorymetrycznych, dielektrycznych i magnetycznych.

Praktyczny:

- wykonanie ceramiki i monokryształów PFN, PFN:Li, PFT, ATN i ALN do celów poznawczych i aplikacyjnych.

W ramach przygotowania przedłożonej pracy podjęto próbę potwierdzenia poniższych tez:

- zastosowana metoda zol-żelowa umożliwia otrzymanie dobrej jakości materiałów perowskitowych;
- w uzyskanych związkach znacząco zmniejszono zawartość niepożądanych faz wtórnych;
- zrealizowano jednoetapowy proces spiekania w temperaturach niższych niż ma to miejsce w metodach konwencjonalnych;

- metodą wysokotemperaturowej hodowli z roztworu otrzymano dobrej jakości kryształy.

Przedstawiona rozprawa doktorska wpisuje się w dyscyplinę naukową inżynierii materiałowej i ma charakter eksperymentalny. Obejmuje opis procedur technologicznych zastosowanych do wytwarzania materiałów perowskitowych zarówno w postaci polikrystalicznych ceramik, jak i monokryształów. Ponadto przedstawione są wyniki badań mających na celu scharakteryzowanie otrzymanych związków (XRD, SEM, DSC, badania dielektryczne i magnetyczne).

1. Część literaturowa

1.1. Charakterystyka zastosowanych metod technologicznych

Syntezerowane w pracy materiały $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN), $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT), $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN) i $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ATN) otrzymano w formie ceramik, a ponadto PFN i PFT jako monokryształy.

Monokryształ to ciało stałe wykazujące symetrię translacyjną, w którym atomy (jony) są ułożone w sposób uporządkowany, powtarzający się ze stałą określoną dla wszystkich trzech kierunków przestrzennych (krystalograficznych) odległością. Definiuje się go jako jednorodny, gdy w każdym miejscu (całej objętości) wykazuje ten sam skład chemiczny. Kryształ będący zlepkiem wielu monokryształów określa się mianem polikryształu. Materiał otrzymany w wyniku procesu spiekania, wykazujący symetrię translacyjną jedynie w obrębie ziaren nazywany jest ceramiką. Zwykle charakteryzuje się ona dużą spoistością i wytrzymałością oraz konkretnymi właściwościami fizycznymi np. ferroelektrycznymi [1].

W pracy zastosowano metody reakcji w roztworach (zol-żel) oraz krystalizacji z wysokotemperaturowego roztworu (flux) w celu otrzymania odpowiednio ceramik i kryształów badanych materiałów. Zaletą pierwszej tzw. mokrej metody jest możliwość wymieszania się wszystkich składników reakcji na poziomie molekularnym, poprzez mieszanie i swobodną dyfuzję cząstek w roztworze. W wyniku czego uzyskuje się bardzo dobrą homogeniczność produktów. Tak doskonałej homogeniczności mieszaniny wyjściowej i w konsekwencji produktów syntezy nie zapewnia powszechnie stosowana standardowa metoda.

Dobrej jakości monokryształy otrzymano dostępną w naszym laboratorium metodą hodowli z wysokotemperaturowych roztworów. Jej zaletą jest to, że odbywa się w znacznie niższych temperaturach niż temperatura topnienia hodowanego związku.

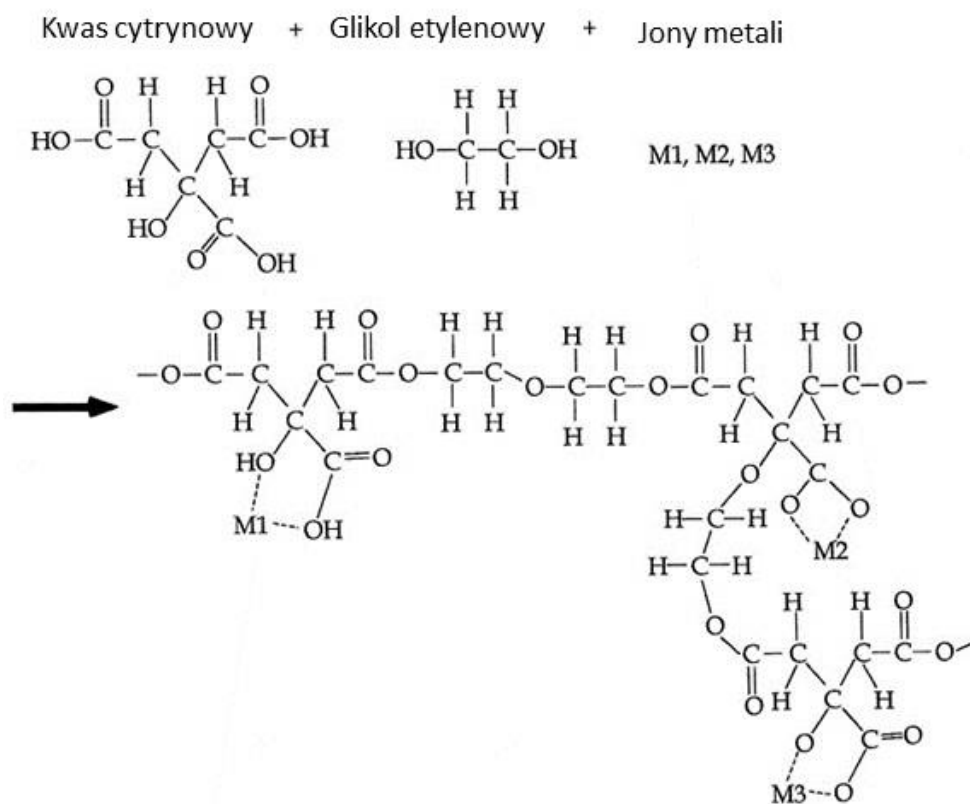
1.1.1. Synteza ceramik - metoda reakcji w roztworach (zol-żel)

Pierwsze wyniki badań dotyczące przetwarzania materiałów tlenkowych metodą zol-żel w formie ceramik zostały opublikowane około 1970 roku. Jednymi z pierwszych badaczy byli Brown i Mazdhyasni. Pokazali oni, że można otrzymać dobrze spieczoną, o dużej gęstości ceramikę ferroelektryczną cyronianu-tytanianu ołowiu domieszkowanego lantanem (PLZT) w temperaturach znacznie niższych niż ma to miejsce w standardowej metodzie reakcji w fazie stałej. Efekt taki obserwuje się, kiedy do spiekania użyje się proszki zol-żel

przygotowane z roztworów alkoholanów metali [2]. Od tego momentu znacząco wzrosło zainteresowanie tym nowym sposobem uzyskiwania produktów wyjściowych w takich procesach, jak omawiana synteza ceramiki.

Wytwarzanie materiałów zol-żelowych jest w miarę skomplikowane. Bazuje głównie na transformacji pomiędzy układami koloidalnymi dobranych prekursorów. Na skutek reakcji hydrolizy oraz kondensacji roztwór zamienia się w zol, który z kolei w wyniku koagulacji (polimeryzacji) zostaje przemieniony w żel [3, 4, 5]. W wyniku obróbki termicznej żelu otrzymywane są homogeniczne nanoproszki, które w dalszym procesie spiekania ulegają przekształceniu w polikrystaliczne ceramiki. Zaletami tej metody w porównaniu z innymi są: łatwość uzyskania homogenicznego roztworu wyjściowego, niska temperatura syntezy, a ponadto nie wymaga wysoko specjalistycznego wyposażenia laboratoryjnego [6, 7]. Elementami kluczowymi w rozważanym procesie technologicznym są: dobór właściwego rozpuszczalnika i odpowiednich związków prekursorowych. Rolę prekursorów pełnią najczęściej substancje chemiczne charakteryzujące się wysoką rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych i nieorganicznych. Dzięki temu łatwo ulegają konwersji podczas reakcji hydrolizy w reaktywne chemicznie formy uwodnionych tlenków. Substancje te powinny wykazywać znaczną stabilność w roztworze, łatwość do oczyszczenia oraz gwarantować powtarzalność prowadzonych reakcji. Do najczęściej stosowanych należą alkoholany metali będące pochodnymi alkoholi alifatycznych [8, 9, 10, 11]. Wykazują jednak pewne wady, np. wysoką wrażliwość na wilgotność powietrza czy trudność w kontroli szybkości reakcji hydrolizy [12, 13, 14, 15]. Jako prekursorów używa się także soli metali, które w wielu rozpuszczalnikach tworzą kompleksy metali. Sole takie jak: chlorki, octany, azotany, siarczki w porównaniu z innymi solami metali cechują się największą rozpuszczalnością w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Niestety podczas odparowywania rozpuszczalnika istnieje możliwość ich zrekrytalizowania. Wówczas niezwykle ważnym jest sposób ustabilizowania jonów metali w roztworach. Czynniki stabilizującymi, ułatwiającymi tworzenie kompleksów metali są czynniki chelatujące w postaci związków organicznych. Do najważniejszych zalicza się: aminy, glikole, wielofunkcyjne organiczne kwasy, jak kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA) i kwas cytrynowy (CA), β -diketony (acetyloaceton), czy alkanoaminy (monoetylenoamina, dietylenotriamina) [16, 17, 18, 19, 20]. Kompleksy metali z ligandami cytrynowymi uchodzą za dość stabilne, z powodu silnej koordynacji jonu cytrynowego z kationem metalu, dzięki dwóm grupom karboksylowym i jednej grupie hydroksylowej [20, 21]. Kwas EDTA wykazuje jednak większy stopień chelatacji do jonów metali w roztworze niż kwas cytrynowy

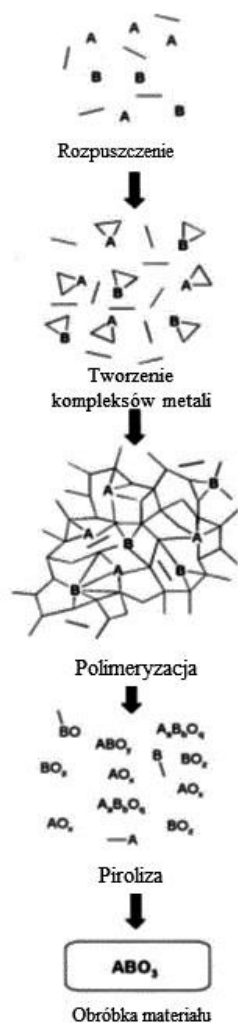
[22, 23, 24, 25]. Dodanie glikolu etylenowego (GE) prowadzi do powstania organicznego estru, który tworzy się w wyniku reakcji polimeryzacji (poliestryfikacji). Przykładem takiej polimeryzacji jest proces Pechini przedstawiony na rysunku 1.



Rys.1. Schemat reakcji w roztworze związanej z procesem Pechini [21].

W odróżnieniu od polimeryzacji kondensacji towarzyszy pojawienie się produktu ubocznego w postaci wody. Cząsteczkę wody tworzą jony wodorotlenowe pochodzące od kwasu karboksylowego oraz protony pochodzące od alkoholu [26]. Reakcje te zachodzą dzięki obróbce cieplnej. Podczas wzrostu łańcucha polimeru, którego szybkość zależy od rodzaju kationów metali [27, 28], gwałtownie rośnie również lepkość roztworu. Oznacza to, że jony metali odgrywają ważną rolę w sieciowaniu łańcuchów polimerowych poprzez tworzenie kompleksów. Ten wzrost lepkości jest określany jako żelowanie. Po zakończeniu reakcji i odparowaniu nadmiaru rozpuszczalnika, uzyskujemy termoplastyczny, polimerowy żel. Następnie w wyniku pirolizy pod wpływem temperatury część organiczna ulega rozkładowi i w efekcie otrzymujemy końcowy proszek (aerożel) złożony z tlenków i węglanów. Przedstawiona technika syntezy jest związana z metodą Pechini, którą można również określić metodą spolimeryzowanego kompleksu [29, 41]. Wydaje się najłatwiejszą odmianą

klasycznej procedury zol-żelowej. Do przeprowadzenia procesu wymaganych jest kilka podstawowych narzędzi laboratoryjnych, m.in. odczynniki chemiczne, zlewki laboratoryjne, mieszadła, płyta grzewcza i piec. Takie skromne wyposażenie pozwala uzyskać wysokiej jakości produkty. Dzięki temu opisana metoda mocno zyskała na popularności i jest stosowana między innymi do otrzymywania różnych materiałów, w tym wieloskładnikowych materiałów tlenkowych o właściwościach ferroelektrycznych [30 , 31 , 32 , 33], ferromagnetycznych [34, 35, 36] i nadprzewodnikowych [37, 38, 39, 40]. Na rysunku 2 przedstawiono schemat niezbędnych etapów w metodzie Pechini.



Rys.2. Schemat polimerycznej metody żelowej [41].

Interesujące nas związki można również otrzymać zmodyfikowaną metodą Pechini’ego, w której nie stosuje się glikolu etylenowego. Technika tej syntezy została zaproponowana przez Marcilly’ego w 1967r [42]. Polega na wykorzystaniu multifunkcyjnych kwasów karboksylowych do wychwytywania jonów metali i tworzenia „szklatego żelu” podczas

odparowania wody [43]. Określa się ją także jako metodę amorficznych kompleksów metali, w których GE zastąpiony jest całkowicie przez wodę. Efektem tej zmiany jest obniżenie temperatury przetwarzania roztworu oraz zmniejszenie ilości związków organicznych. Uzyskuje się bezpostaciowy (amorficzny) żelopodobny produkt o znacznie niższym stopniu spolimeryzowania. Procedura ta umożliwiła zsyntezowanie m.in. bezołowiowych materiałów piezoelektrycznych [44], ferrytów [45], manganianów perowskitowych [46] oraz nadprzewodników [47]. Zastosowanie wody jako rozpuszczalnika stwarza pewne trudności technologiczne, takie jak łatwa hydroliza jonów metali. Kompleksy z niektórymi kationami (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Zr^{4+} , Bi^{3+}) są stosunkowo niestabilne w połączeniu z kwasem cytrynowym. Istotne jest wtedy utrzymanie niskiego pH roztworu lub użycie innego środka chelatującego (np. EDTA) celem uniknięcia wytrącenia wodorotlenków tych metali przed utworzeniem amorficznych kompleksów. Stosuje się także dodanie nadtlenu wodoru, dzięki któremu efektywnie tworzą się bardziej stabilne, rozpuszczalne w wodzie peroksokompleksy tych metali, przykładowo nadtlenocytryniany niobu lub tytanu [48, 49].

Obecnie technologia zol-żel znalazła szerokie zastosowanie w materiałoznawstwie. Nastąpił ogromny jej postęp w syntezie prostych i złożonych materiałów tlenkowych w różnych postaciach (powłoki, włókna, cienkie warstwy i nanoproszki) [50, 51, 52, 53, 54], stosowanych m.in. w dziedzinie konwersji i magazynowania energii oraz fotokatalizy [55, 56, 57, 58].

Ostatecznie materiały tlenkowe otrzymuje się w wyniku prasowania proszków, uzyskanych w kolejnych etapach, przedstawionych na rysunku 2 i spiekania ich w wysokiej temperaturze.

1.1.2. Hodowla monokryształów- metoda krystalizacji z roztworu (flux)

Monokryształy stanowią podstawy nowoczesnych technologii i nauki o materiałach. Ze względu na swoje piękno, rzadkość oraz unikalne właściwości ich wytwarzanie do dnia dzisiejszego wzbudza zainteresowanie wśród naukowców i inżynierów. W zasadzie znalazły zastosowanie w każdej dziedzinie działalności ludzkiej. W szczególności w przemyśle elektronicznym [59].

Wzrost kryształów często nazywany jest hodowlą. Jest procesem porządkowania atomów, jonów lub cząsteczek w regularne trójwymiarowe układy tworzące ciało stałe. Z powodu różnych zaburzeń bliskiego i dalekiego zasięgu, niedoskonałości, takich jak defekty strukturalne (punktowe) czy dyslokacje nigdy nie są one idealne [60]. Co więcej

często są natury polikrystalicznej, dlatego też ostatecznym celem hodowcy jest wytworzenie dobrej jakości pojedynczych kryształitów o wysokim stopniu uporządkowania, dobrze określonym składzie chemicznym, o pożądanym kształcie, rozmiarze i czystości [61].

Główne sposoby otrzymywania:

- z fazy stałej → w wyniku przemiany fazowej w stanie stałym (np. w przemianach metamorficznych w procesach geologicznych),
- z fazy ciekłej → poprzez bezpośrednie zestalenie cieczy, odparowanie lub wskutek „wyciągania” monokryształu ze stopionej substancji,
- z fazy gazowej → przez sublimację i kondensację oraz metodą gazowego transportu chemicznego.

Aby wywołać wzrost kryształu należy odpowiednio zaburzyć równowagę, poprzez zmianę temperatury, ciśnienia, pH, chemicznego i elektrochemicznego potencjału czy naprężenia.

Wyróżnia się trzy podstawowe etapy tworzenia kryształu z początkowo nieuporządkowanej fazy:

- osiągnięcie przesylenia lub przechłodzenia,
- zarodkowanie → homogeniczne lub heterogeniczne,
- wzrost materiału krystalicznego – poli- i monokryształy (zarodki są już na tyle duże, że są stabilne i nie mogą już zniknąć).

Proces przesylenia lub przechłodzenia cieczy stanowi siłę napędową krystalizacji. Niezmiernie ważnym jest utrzymywanie stabilnych warunków prowadzenia hodowli. Etap zarodkowania wraz z tworzeniem centrów krystalizacji stanowią zasadniczy element w trakcie wzrostu kryształu. Może on nastąpić spontanicznie lub też może zostać indukowany. Gdy kryształy nowej fazy powstają samoistnie wskutek wzajemnego połączenia atomów użytych substratów to zachodzi zarodkowanie homogeniczne. Natomiast zarodkowanie heterogeniczne występuje, gdy powstają one na powierzchni obcej, np. na drobinach kurzu, na ścianach naczynia, na specjalnie wprowadzonych drobinach [62, 63].

Wzrost kryształów jest więc procesem chemicznym heterogenicznym lub homogenicznym, w którym udział biorą substraty w postaci ciał stałych, cieczy bądź gazów. W wytworzeniu materiału o strukturze krystalicznej uczestniczą one pojedynczo lub razem. W zależności od rodzaju procesu chemicznego mamy różne techniki wzrostu [64, 65]. Mogą być przeprowadzone z fazy roztopionej (roztopu) albo z roztworów: niskotemperaturowego – z ang. *low temperature solution growth* (np. woda, rozpuszczalniki organiczne) lub wysokotemperaturowego – z ang. *high temperature solution growth* (np.

ciekłe metale, ciekłe sole). Do najbardziej znanych, w których kryształy hoduje się z fazy roztopionej należą: metoda Czochralskiego, Bridgmana-Stockbargera, Kyropoulosa, topnienia strefowego (Float Zone) i Verneuila. Stosuje się je tylko w przypadku materiałów topiących się kongruentnie. Ich atutem są duże prędkości wzrostu kryształów a czynnikiem kontrolnym jest przechłodzenie. Dlatego niezbędna jest dokładna kontrola rozkładu temperatur w strefie wzrostu. Gdyż istotny wpływ ma transport ciepła, a mniej istotny transport masy. Natomiast techniki hodowania kryształów z roztworów (np. hydrotermalna, flux) wykorzystuje się do bardzo wielu materiałów, pod warunkiem znalezienia odpowiedniego rozpuszczalnika. Reakcja rozpuszczania musi być odwracalna i kontrolowana np. w technice hydrotermalnej poprzez kontrolę ciśnienia i temperatury, a w metodzie flux w skutek kontroli temperatury. Niestety szybkość wzrostu jest mała. Czynnikiem wywołującym wzrost kryształu z roztworu jest przesylenie. Niezbędne jest więc dokładne sprawdzanie warunków transportu masy od strefy rozpuszczania do strefy wzrostu [66, 67, 68].

W pracy użyto jedną z popularnych metod krystalizacji z wysokotemperaturowych roztworów. Jest nią technika wzrostu z topników „flux” [69, 70, 71,]. Zastosowany topnik zawiera stopioną sól lub mieszaninę soli, która jest dobrym rozpuszczalnikiem dla krystalizowanego materiału. Powinien on być obojętny dla tygla, w którym przeprowadzany jest proces krystalizacji oraz charakteryzować się niewielką lepkością i lotnością. Mała lotność zapewnia stabilne warunki przesylenia, zaś mała lepkość dobry transport materii do powierzchni wzrostu. Proces wzrostu inicjuje się poprzez stopniowe obniżenie temperatury lub odparowanie rozpuszczalnika. Doprowadza to do przesylenia roztworu, które stanowi początek krystalizacji. Jednakże obecność jonów topnika może prowadzić do ich częściowego wbudowania w strukturę krystaliczną. Z tej przyczyny fundamentalne staje się dobranie odpowiedniego rodzaju topnika. Wśród dominujących są tlenki (PbO , BaO , Bi_2O_3 , Li_2O , Na_2O , K_2O , B_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 , MoO_3) oraz fluorki (PbF_2 , BaF , KF). Często ich składnikami są także mieszaniny, złożone z kilku topników. Przykładowymi układami są : $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$; PbO-PbF_2 ; $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$; $\text{B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ oraz $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. Dzięki właściwemu wyborowi można znacznie ograniczyć zanieczyszczenia w uzyskanych kryształach. Warto przypomnieć, że wzrost kryształów odbywa się znacząco poniżej ich własnej temperatury topnienia. Co jest istotną zaletą tej metody. Ponadto kluczowy jest dobór właściwych warunków, takich jak skład chemiczny mieszaniny wyjściowej, temperatura nasycenia (krzywe rozpuszczalności), temperaturowy zakres krystalizacji i szybkość obniżania temperatury. Procedurę tą stosuje się zarówno dla

materiałów topiących się kongruentnie jak i niekongruentnie. W przypadku materiałów rozkładających się przed stopieniem (topnienie niekongruentne) lub wykazujących przemianę fazową wyznacza się zakres temperatur krystalizacji poniżej tych temperatur.

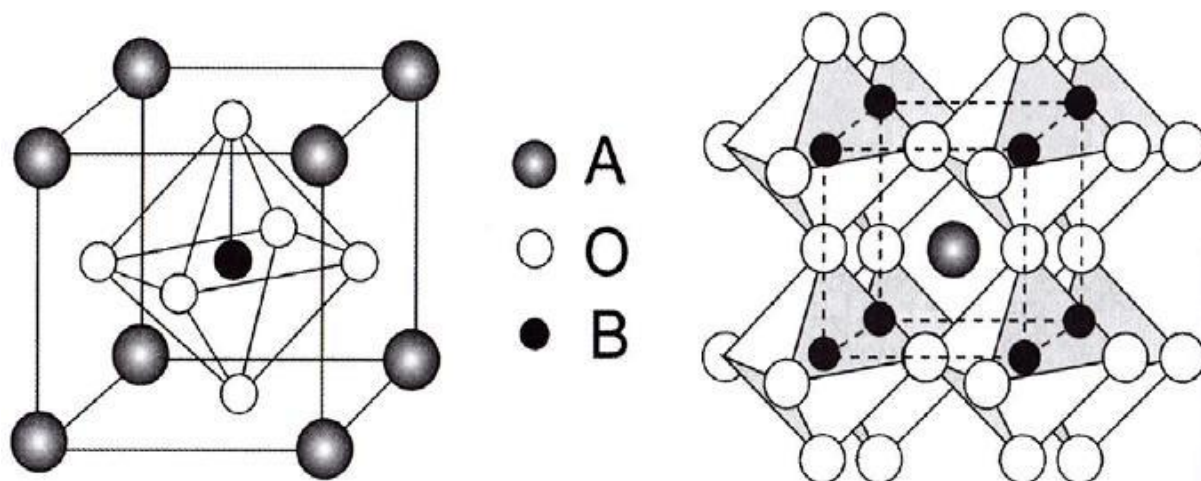
Etapami powyżej opisanej metody wzrostu kryształów są:

- Odważenie odpowiednio dobranych substratów.
- Rozpuszczenie substratów w temperaturze wyższej od temperatury nasycenia.
- Wolne chłodzenie roztworu do temperatury końcowej zaplanowanego procesu krystalizacji.
- Odlanie nadmiaru rozpuszczalnika.
- Wychłodzenie tygła z kryształami w piecu do temperatury pokojowej.

Najczęściej proces krystalizacji materiałów tlenkowych przeprowadza się w tyglach platynowych z pokrywką. Oddzielenie wyhodowanych kryształów od tygła odbywa się poprzez wielokrotne trawienie tygła z kryształami w odpowiednio dobranych wodnych roztworach kwasów lub zasad [72, 73].

1.2. Materiały o strukturze perowskitu i ich właściwości

Synteżowane w niniejszej pracy materiały PFN, PFT, ATN i ALN należą do materiałów tlenowych o strukturze typu perowskitu o ogólnym wzorze ABO_3 (Rys.3) . Dlatego w dalszej części będą omawiane tylko perowskity tlenowe. Są to krystaliczne ciała stałe. Idealny perowskit ($CaTiO_3$) wykazuje symetrię układu regularnego ($m3m$), w której podstawową komórką elementarną jest sześciąt. Miejsca A i B zajmują kationy metali o wartościowościach dla metalu A jedno-, dwu- lub trójwartościowe oraz dla metalu B odpowiednio pięć-, cztery- lub trójwartościowe. Miejsce O zajmują głównie aniony tlenowe [74]. Największy z wszystkich jonów- kation A obsadza 8 naroży sześciątu, kation B znajduje się w jego centrum, natomiast aniony ulokowane są w środku każdej ze ścian sześciątu.



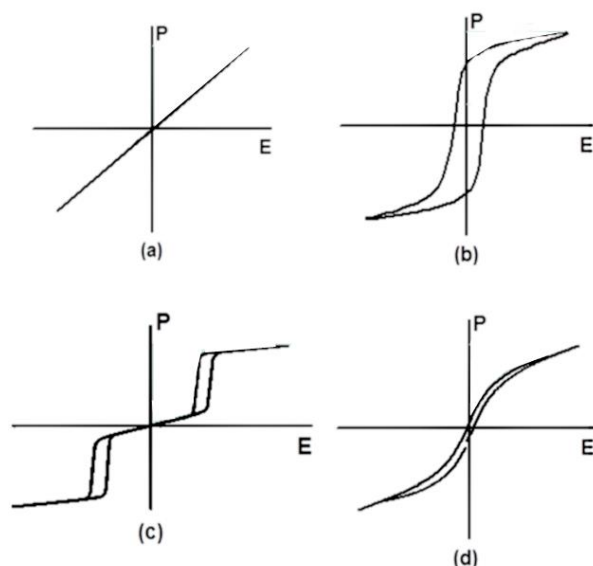
Rys.3. Rozkład jonów w związkach typu ABO_3 o strukturze perowskitu [75].

W rzeczywistości wiele materiałów perowskitowych wykazuje w temperaturze pokojowej niższą symetrię związaną ze stosunkowo niewielką deformacją idealnej struktury perowskitu, z reguły spowodowaną przemianami fazowymi. Te nieorganiczne związki chemiczne mogą występować w postaci prostych-podwójnych tlenków ($BaTiO_3$, $KNbO_3$) lub bardziej złożonych-potrójnych ($PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$). Jeszcze większą różnorodność tych związków uzyskuje się przez tworzenie roztworów stałych ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, $K_{1-x}Na_xNbO_3$). Tak szerokie spektrum kombinacji składu chemicznego i użytych pierwiastków stwarza ogromne pole działania dla badaczy, poszukujących innowacyjnych materiałów o bardzo dobrych właściwościach aplikacyjnych. Poszukiwania skupiają się głównie na perowskitach wykazujących dobre właściwości dielektryczne, ferroelektryczne, antyferroelektryczne, ferroelastyczne, ferromagnetyczne, antyferromagnetyczne i multiferroiczne o co najmniej dwóch typach współistniejącego uporządkowania.

Dobre właściwości wspomnianych materiałów uzależnione są od symetrii ich sieci krystalicznej. Wyróżnia się 32 klasy symetrii, do których można je zaklasyfikować. Wśród nich mamy 11 klas cechujących się posiadaniem środka symetrii i 21 nieposiadających tego środka. Dzielimy więc je odpowiednio na kryształy centro- i niecentrosymetryczne. W tych pierwszych nie występuje polaryzacja elektryczna. Jednakże w obecności pola elektrycznego na skutek przemieszczania się jonów, kryształ taki ulega deformacji. Nazywa się to zjawisko elektrostrykcją. Zniekształcenie elektrostrykcyjne jest proporcjonalne do kwadratu natężenia pola elektrycznego. W kryształach niecentrosymetrycznych przynależnych do reszty z 21 klas symetrii występuje polaryzacja (wypadkowy moment dipolowy jest wtedy różny od zera). Pojawia się ona wskutek przyłożonego do powierzchni kryształu naprężenia mechanicznego.

Zjawisko to określa się mianem piezoelektrycznym. Natomiast materiały, w których obserwuje się je nazywa się piezoelektrykami. W materiałach tych występuje także odwrotny efekt piezoelektryczny, który opiera się na wywołaniu zniekształcenia tego materiału pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. W grupie 20 piezoelektrycznych klas symetrii znajduje się 10 kolejnych klas, stanowiących ich podgrupę. Cechują się one posiadaniem biegunowych osi polarnych i w tych kierunkach materiały te wykazują polaryzację elektryczną. Wobec tego, że występuje ona nawet przy braku obecności zewnętrznego pola elektrycznego określa się ją jako polaryzację spontaniczną. W omawianej klasie kryształów wraz ze zmianą temperatury następuje zmiana wymiarów komórki elementarnej, w następstwie czego dochodzi do zmiany polaryzacji i gęstości ładunków powierzchniowych. Zjawisko to określa się jako efekt piroelektryczny, natomiast materiały, w których ono występuje nazywa się piroelektrykami. Efekt odwrotny w postaci zmiany temperatury kryształu, wywołanej pod wpływem przyłożonego do niego pola elektrycznego i związanej z tym zmiany polaryzacji nazywa się efektem elektrokalorycznym.

Pewną podgrupę piroelektryków stanowią ferroelektryki, które w odróżnieniu od nich charakteryzują się odwracalnością polaryzacji spontanicznej w zewnętrznym polu elektrycznym. Jest to fundamentalna cecha ferroelektryków. Dodatkowo należą one do dielektryków nieliniowych co oznacza, że polaryzacja P zależy w nieliniowy sposób od zewnętrznego pola elektrycznego E . Wyrazem tej zależności jest pętla histerezy elektrycznej, typowa dla wszystkich ferroelektryków (Rys. 4 (b))



Rys.4. Pętla histerezy elektrycznej dla (a) dielektryka liniowego, (b) ferroelektryka, (c) antyferroelektryka, (d) relaksora ferroelektrycznego [76].

Realizowana jest poprzez zarodkowanie i wzrost domen w kierunku zewnętrznego pola elektrycznego. Domenami nazywa się obszary, w których momenty dipolowe są uporządkowane równolegle. W odpowiednio wysokiej temperaturze porządkowaniu momentów dipolowych przeszkadzają ich ruchy cieplne, doprowadzając do zaniku polaryzacji. W związku z tym właściwości ferroelektryczne pojawiają się jedynie w pewnych zakresach temperatur. Poza tym wyznaczonym zakresem efekty prowadzące do pojawienia się polaryzacji spontanicznej zanikają (brak uporządkowania elektrycznych momentów dipolowych). A materiał przechodzi z fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej. Temperaturę, w której następuje to przejście nazywa się temperaturą Curie (T_C). Ferroelektryczność jest więc rezultatem przemiany fazowej wiążącej się z deformacją regularnych komórek perowskitowych w wyniku ochładzania materiału do temperatury niższej niż temperatura przejścia T_C . Z czego wynika, że występuje tylko w fazie niskotemperaturowej. Ponieważ ferroelektryki charakteryzują się silną zależnością przenikalności elektrycznej od temperatury, to w temperaturze zwanej punktem Curie osiągają jej największą wartość. W niektórych materiałach może występować inny niż równoległy stan uporządkowania elektrycznych momentów dipolowych, jaki obserwuje się w ferroelektrykach. Kiedy ułożenie momentów dipolowych jest antyrównoległe, zanika również polaryzacja, to takie uprządkowanie nazywa się antyferroelektrycznym. Zaś materiał, w którym występuje ten rodzaj uporządkowania nazywamy antyferroelektrykiem. Charakteryzuje się on m.in. podwójną pętlą histerezy (Rys.4 (c)). Natomiast w przypadku, gdy momenty dipolowe ułożone są antyrównoległe, ale są różne i nie kompensują się wtedy pojawia się różna od zera polaryzacja, a stan taki określa się jako ferrielektryczny. Materiał, w którym ten stan występuje nazywa się ferrielektrykiem. Istnieją także materiały, w których występuje ferroelektryczne uporządkowanie, nazywa się je relaksorami. W przeciwieństwie do ferroelektryków charakteryzują się wąską pętlą histerezy elektrycznej (Rys.4 (d)) oraz szerokim maksimum temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej, niezwiązanym ze strukturalną przemianą fazową. Te właściwości obserwuje się w materiałach wykazujących nieporządek chemiczny [74, 75, 77, 78, 79, 80].

Specyficzną grupę materiałów stanowią multiferroiki. Są to materiały, w których współistnieje kilka jakościowo różnych rodzajów uporządkowań dalekiego zasięgu. Należą do nich ferromagnetyczne lub antyferromagnetyczne, ferroelektryczne, ferroelastyczne, ferrotoroidalne uporządkowania [81]. Wzajemna relacja co najmniej dwóch z nich wystarczy, aby dany materiał zaliczyć do tej grupy. Współzależność uporządkowania ferroelektrycznego i dowolnego rodzaju uporządkowania magnetycznego określa się mianem efektu

magnetoelektrycznego, a materiały w których on występuje nazywa się magnetoelektrykami. Najbardziej znanymi wśród perowskitów zaliczanych do tej grupy materiałów są żelazian bizmutu (BiFeO_3) i manganian bizmutu (BiMnO_3). Intensywnie badane są także managaniany i żelaziany lantanowców (DyFeO_3 , TbMnO_3 , GdFeO_3) [82, 83, 84, 85, 86]. Obecnie szybko wzrasta zainteresowanie tymi rzadkimi materiałami biorąc pod uwagę to unikatowe sprzężenie własności, w którym po przyłożeniu pola elektrycznego zmienia się uporządkowanie magnetyczne, a po przyłożeniu pola magnetycznego zmienia się polaryzacja elektryczna. W rezultacie daje ono możliwość sterowania zarówno właściwościami elektrycznymi za pomocą pola magnetycznego, jak i magnetycznymi przy pomocy pola elektrycznego. Z tego względu związki, w których ta zależność występuje czyni je bardzo atrakcyjnymi zarówno pod kątem teoretycznym i eksperymentalnym [87, 88, 89, 90].

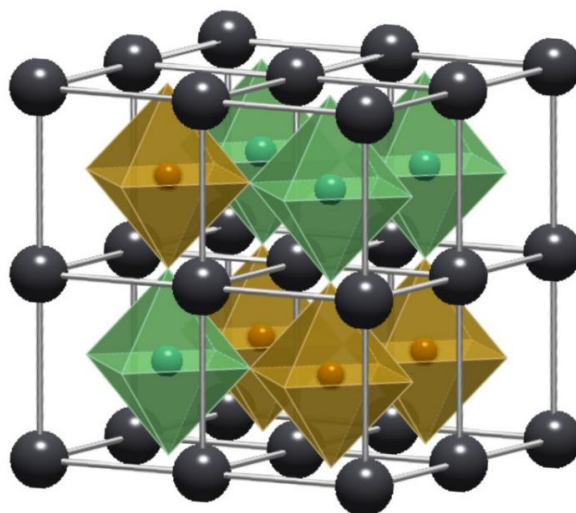
Ze względu na różnorodność materiałów o strukturze typu perowskitu i ich interesujące własności znalazły one zastosowania w rozmaitych dziedzinach techniki jako elementy elektroniczne i elektrotechniczne, takie jak kondensatory, sensory, przetworniki elektromechaniczne, elektromagnetyczne, elektroakustyczne, elektrooptyczne oraz elementy pamięci [91, 92, 93, 94].

1.2.1 $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN) i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT)

Żelazoniobian ołowiu $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ (PFN) oraz żelazotantal ołowiu $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$ (PFT) zostały odkryte pod koniec lat pięćdziesiątych przez zespół G.A. Smoleńskiego [95, 96]. Ze względu na występujące w nich sprzężenie elektro-magnetyczne są nadal intensywnie badane [97, 98, 99, 100]. Warto dodać, że w ostatnim czasie znalazły zastosowanie w urządzeniach fotowoltaicznych [101, 102].

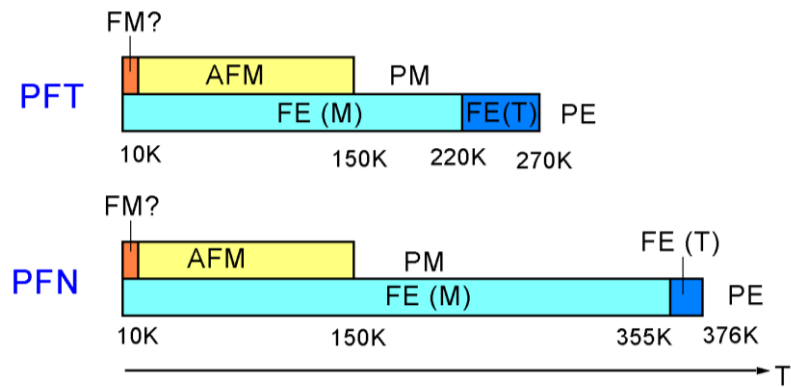
PFN i PFT należą do obiecujących materiałów multiferroicznych wykazujących współistnienie stanu ferroelektrycznego i antyferromagnetycznego. Rysunek 5 przedstawia fragment struktury omawianych związków, gdzie kationy Pb^{2+} zapełniają miejsca w podsieci A. Natomiast kationy magnetyczne Fe^{3+} oraz kationy niemagnetyczne $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ dzielą odpowiednio miejsce w podsieci B w strukturze typu perowskitu [95, 103, 104, 105, 106]. Ponieważ połowa kationów w podsieci B jest wymieniana na inny kation to nazywane są też podwójnymi (binarnymi) perowskitami [107]. Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej, elektronowej i neutronowej uwiaryściły, że kationy Fe^{3+} , $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ mieszczą się w środku oktaedru BO_6 i są rozłożone przypadkowo. Co silnie modyfikuje ich dielektryczne i magnetyczne właściwości [108, 109]. W rezultacie tego nieuporządkowania obserwuje się

rozmytą ferroelektryczną przemianę fazową i szklisty charakter uporządkowania magnetycznego. Do tego w podsystemie magnetycznym mają miejsce frustracje [110, 111, 112, 113, 114, 115, 116]. Zauważono, że w podobny sposób i dla relaksora i dla rozmytego przejścia ferroelektrycznego maksimum zależności przenikalności elektrycznej od temperatury $\epsilon'(T)$ jest nieostre. Aczkolwiek w przeciwieństwie do typowych relaksorów (zwłaszcza PMN) nie zauważa się przemieszczenia T_{\max} w funkcji częstotliwości.



Rys. 5. Fragment struktury krystalicznej $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ [$\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$] zawierający 8 komórek perowskitowych. Czarne koła oznaczają kationy Pb^{2+} , zielone kationy niemagnetyczne $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$, a brązowe kationy magnetyczne Fe^{3+} . Jony tlenu znajdują się w rogach oktaedrów [114].

Oba materiały podlegają tym samym sekwencjom strukturalnych przemian fazowych: z niskotemperaturowej jednoskośnej fazy ferroelektrycznej do tetragonalnej fazy ferroelektrycznej w temperaturze 355 K dla PFN i w 220 K dla PFT, a następnie do wysokotemperaturowej paraelektrycznej fazy regularnej w temperaturze 376 K dla PFN i 270 K dla PFT [117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124] (Rys.6).



Rys. 6. Strukturalne i magnetyczne przejścia fazowe w PFN i PFT.

Materiały te wykazują bardzo bliskie stałe sieciowe oraz tę samą zawartość magnetycznych jonów Fe^{3+} dlatego przemiany fazowe pomiędzy różnymi stanami w uporządkowaniu magnetycznym przebiegają w tych samych temperaturach. W temperaturze 10 K obserwuje się przemianę z fazy szkła spinowego do fazy antyferromagnetycznej, a następnie w temperaturze Neel'a (T_N) w około 150 K do stanu paramagnetycznego [114, 122, 124, 124, 125, 126, 127, 128, 129]. Oba związki przechodzą więc przez bliźniaczą sekwencję magnetycznych przejść fazowych, co ilustruje rysunek 6.

Mimo wielu prac na ten temat zauważa się pewne rozbieżności w danych eksperymentalnych otrzymanych przez różnych autorów. Wynikają one głównie z różnicy w jakości badanych materiałów, związanych zwykle z brakiem jednorodności i obecnością faz wtórnych. Wobec tego próby poprawy ich jakości wydają się koniecznym wyzwaniem. Dlatego też podjęto się opracowania nowej technologii zol-żelowej dla omawianych materiałów.

1.2.2 $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN) i $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ATN)

Spośród niobianów o strukturze typu perowskitu wykazujących właściwości ferrielektryczne i antyferroelektryczne niobian srebrowo-litowy $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN) i niobian-tantalany srebra $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ATN) są stosunkowo najmniej zbadane. Głównym powodem tego są pewne trudności technologiczne związane z możliwym rozkładem tlenku srebra (Ag_2O). Bazę dla roztworów stałych ALN i ATN stanowi niobian srebra AgNbO_3 (AN). Strukturalne badania wykazały w nim występowanie złożonej sekwencji

polimorficznych przemian fazowych, postępującą wraz ze wzrostem temperatury. Została ona zilustrowana w poniższej tabeli.

Tabela 1. Strukturalne przemiany fazowe w AgNbO_3 .

Kolejność	I	II	III	IV	V	VI
Sekwencje przemian fazowych	$M_1 \leftrightarrow M_2$	$M_2 \leftrightarrow M_3$	$M_3 \leftrightarrow O_1$	$O_1 \leftrightarrow O_2$	$O_2 \leftrightarrow T$	$T \leftrightarrow C$
Temperatura przejścia [K]	340	540	626	634	660	852

Wyodrębnione cztery fazy oznaczają:

M -fazę o symetrii rombowej w orientacji rombowej,

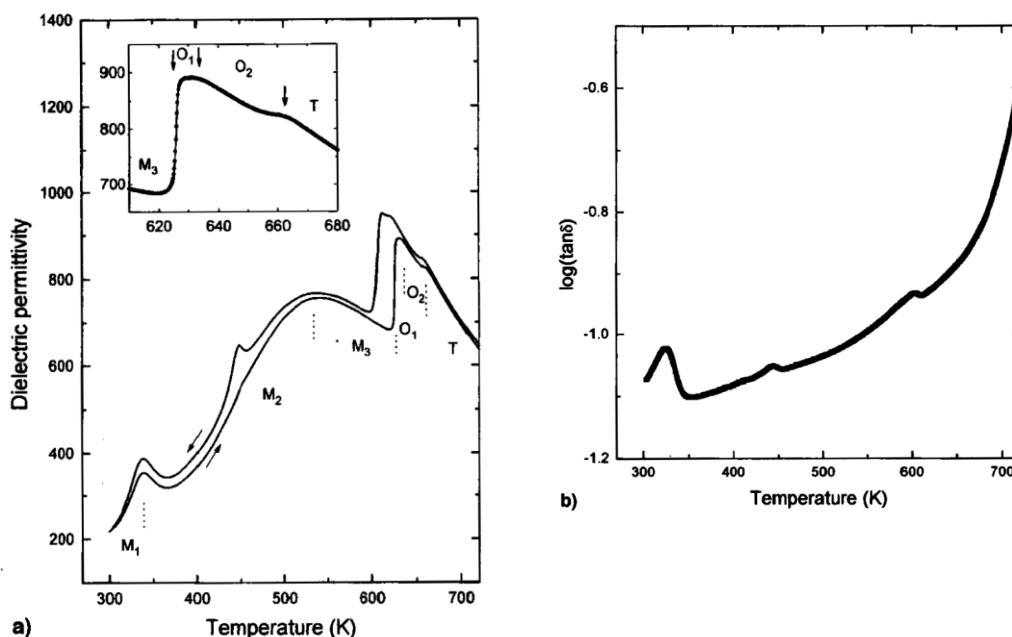
O -fazę o symetrii rombowej w orientacji równoległej,

T -fazę tetragonalną,

C -fazę regularną.

Faza M_1 o grupie przestrzennej $P2_1am$ wykazuje właściwości ferrielektryczne [130, 131]. Fazy M_2 i M_3 z grupą przestrzenną $Pcam$ są antyferroelektryczne, a fazy O_1 , O_2 ($Cmcm$), T ($P4/mbn$) i C ($Pm\bar{3}m$) paraelektryczne [132]. Przemiany M_1 - M_2 i M_2 - M_3 wykazują rozmyty charakter i są jedynie widoczne w pomiarach dielektrycznych. Natomiast pozostałe są normalnymi przemianami fazowymi obserwowanymi w badaniach strukturalnych, dielektrycznych, termicznej analizy różnicowej i obserwacji struktury domenowej [132, 133, 134, 135, 136, 137]. W 2016 roku odkryto dużą zdolność gromadzenia energii elektrycznej w tym materiale [138].

Zależność temperaturowa przenikalności elektrycznej dla niobianu srebra (AN) przedstawiona na rysunku 7a ujawnia kilka charakterystycznych anomalii. W temperaturze 340 K i 540 K obserwuje się dwa szerokie lokalne maksima, które odpowiadają przemianom fazowym M_1 - M_2 i M_2 - M_3 . W temperaturze 626 K widoczny jest skok funkcji $\epsilon(T)$, który związany jest z przejściem antyferroelektryczno – paraelektrycznym. Powyżej tej temperatury przenikalność dielektryczna maleje wraz ze wzrostem temperatury i zauważalne są dwie niewielkie anomalie $\epsilon(T)$.

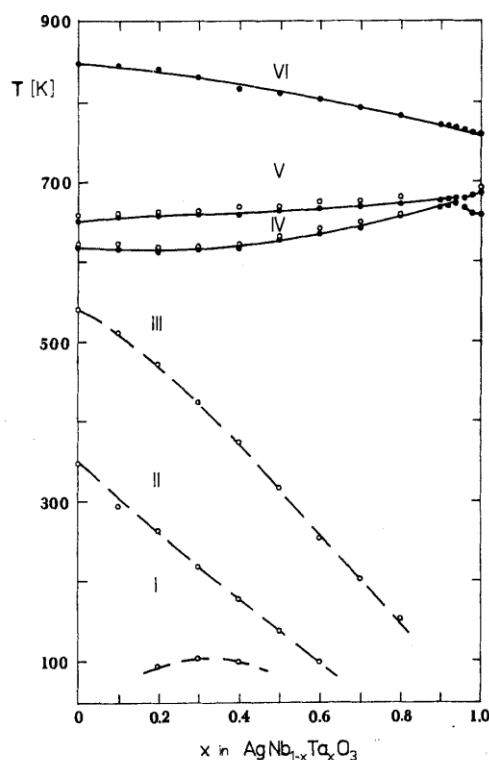


Rys.7. Zależność temperaturowa dielektrycznej przenikalności elektrycznej dla AgNbO_3 podczas grzania i chłodzenia (a). Wstawka pokazuje wyraźnie trzy przejścia (podczas ogrzewania) między fazami M_3 , O_1 , O_2 i T . Zależność temperaturowa strat dielektrycznych podczas chłodzenia (b) [133].

Pierwsza obserwowalna w 634 K jest związana z przemianą fazową O_1 - O_2 , a druga w 660 K z przemianą fazową O_2 - T . Dalsze lokalne maksimum przenikalności dielektrycznej i odpowiadająca jej anomalia strat dielektrycznych wyraźniej widoczna jest w procesie chłodzenia w 440 K związana jest ze zmianą dynamiki jonów niobu (freezing temperature T_f). Dodatkowo na rysunku. 7b przedstawiającym zależność temperaturową strat dielektrycznych spostrzegamy dwa lokalne maksima w 330 K i 610 K. Pierwsze jest związane z przemianą z fazy ferrielektrycznej do antyferroelektrycznej, natomiast drugie z fazy antyferroelektrycznej do paraelektrycznej.

Roztwory stałe $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ w szerokim zakresie koncentracji $0 \leq x \leq 0,9$ wykazują taką samą sekwencję przemian fazowych jak obserwowaną w AgNbO_3 (Rys. 8).

Ze wzrostem koncentracji tantalu x przemiany fazowe M_1 - M_2 i M_2 - M_3 przesuwają się w kierunku niższych temperatur około 5 K/1%, przemiany M_3 - O_1 i O_2 - T ulegają nieznacznemu przemieszczeniu, a temperatura przemiany T - C maleje o 1 K/1%. Diagram fazowy tego systemu jest przedstawiony na rysunku.8.

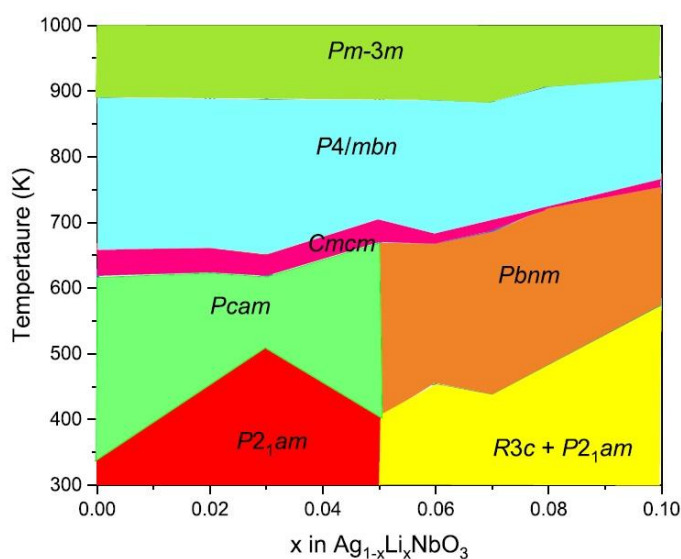


Rys. 8. Diagram fazowy roztworu stałego $\text{AgNbO}_3\text{-AgTaO}_3$. Kolejność przemian jest zgodna z tabelą 1 [139].

Przesunięcia te powodują, że w temperaturze pokojowej roztwory ATN dla $x > 0,1$ wykazują właściwości antyferroelektryczne, które znakomicie poprawiają zdolność gromadzenia energii w porównaniu do materiałów o właściwościach ferroelektrycznych. Ponadto, roztwory te dla koncentracji $0,46 \leq x \leq 0,6$ w obszarze mikrofal w szerokim zasięgu częstotliwości posiadają wysoką przenikalność elektryczną ($\epsilon \approx 400$). Cechują się również niewielkimi stratami i bardzo małą dyspersją dielektryczną [140, 141, 142, 143]. Decyduje o tym szerokie maksimum zależności przenikalności dielektrycznej $\epsilon(T)$, przesuwające się w kierunku temperatury pokojowej a związane z przejściem fazowym niskotemperaturowym $M_2\text{-}M_3$.

Wprowadzenie do niobianu srebra jonów litu, które preferują niecentralną pozycję w sieci krystalicznej wzmacnia jego właściwości ferroelektryczne i w konsekwencji właściwości piezoelektryczne [144, 145, 146, 147]. Dla stężenia Li bliskiego 10% ($x \cong 0,1$) w roztworze stałym ALN obserwuje się znakomite własności piezoelektryczne w porównaniu do innych związków bezołowiowych ($d_{33} \approx 210$ pC/N) [148, 149, 146, 147, 150]. Stąd przeświadczenie naukowców, że ALN może stanowić dobrą alternatywę dla dotychczasowych liderów w zastosowaniach piezoelektrycznych.

Rysunek 9 przedstawia diagram fazowy roztworów stałych ALN. Dla koncentracji $x \leq 0,05$ w roztworach ALN sekwencja przemian fazowych i typ uporządkowania elektrycznego są takie same, jak w czystym AgNbO_3 . Przy $x \geq 0,06$ domieszkowanie litem sprzyja tworzeniu się fazy romboedrycznej $R3c$, stąd sekwencja przemian fazowych jest już inna $R\bar{3}c \rightarrow Pbnm \rightarrow Cmcm \rightarrow P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$. Odmienny jest również typ uporządkowania elektrycznego. Ponadto dla $x \approx 0,05 - 0,06$ zaobserwowano występowanie morfotropowej granicy fazowej, w której współistnieją faza rombowa ($P2_1am$) i romboedryczna ($R\bar{3}c$).



Rys.9. Diagram fazowy dla $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ [132].

Zarówno AN, ALN i ATN są interesującymi materiałami z punktu widzenia współczesnej nauki, jak i inżynierii materiałowej. Z powodu swych unikalnych właściwości i oczekiwanych zastosowań nadal intensywnie są badane [151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158]. Stają się dobrą perspektywą na przyszłość. Obecnie twierdzi się, że piezoelektryczne bezołowiowe niobiany mogą stanowić dobre zamienniki dla ołowiowych piezoelektryków, takich jak: PZT, PMN-PT, PZN-PT, które od przeszło 50 lat są czołowymi reprezentantami w zastosowaniach piezoelektrycznych materiałów [159, 160]. Chociaż charakteryzują się znakomitymi właściwościami elektromechanicznymi to ze względu na obecność szkodliwego ołowiu, powszechną strategią staje się ich wyeliminowanie i zastąpienie materiałami przyjaznymi dla środowiska [161, 162]. Warto zaznaczyć, że w ostatnim czasie pojawiły się doniesienia o dobrych właściwościach fotowoltaicznych niobianu srebra. [163, 164, 165, 166, 157].

1.3. Wprowadzenie do części eksperymentalnej

Jak wynika z przeprowadzonego przeglądu literaturowego związki multiferroiczne żelazoniobianu ołowiu (PFN) i żelazotantalanu ołowiu (PFT) jak również bezołowiowe roztwory stałe niobianu srebrno-litowego (ALN) i niobianu –tantalanu srebra (ATN) nadal pozostają dostatecznie niezgłębione, a ich właściwości do tej pory nie zostały w pełni odkryte. Podstawowym podłożem tego są poważne utrudnienia wynikające ze sposobu uzyskiwania tych związków tak w formie ceramicznej jak i w postaci kryształów. Z tej przyczyny podjęto próbę poprawy ich jakości, poprzez włączenie, dopracowanie i wypróbowanie technologii dotychczas rzadko lub w ogóle niestosowanych w otrzymywaniu tego typu materiałów. Charakteryzacja tak otrzymanych materiałów pozwoli ocenić przydatność tych nowych metod technologicznych.

W pracy zastosowano reakcję w roztworach opierając się na polimerowych prekursorach cytrynianów. Z racji tego uzyskuje się metaloorganiczne związki, jako produkty przejściowe. Cechują się one doskonałą homogennością tj. jednorodnością, co ma zdecydowany wpływ na dalsze etapy procesu. Co więcej wykorzystanie wodnego roztworu kwasu cytrynowego przyczynia się do bezpieczniejszych warunków przeprowadzanej technologii. Staje się ona bardziej komfortowa, pożyteczna i nieszkodliwa dla otoczenia. Póki co prace badawcze odnoszące się do ceramiek zsyntezowanych w taki sposób są nieliczne. Osiągalne są publikacje bazujące na innych związkach organicznych niż kwas cytrynowy. Należą do nich kwas octowy [167, 168], 2-metoksymetanol [169], glikol etylenowy [170] i kwas mlekowy z 2-metoksyetanołem [171].

Jest niewiele prac dotyczących ATN i kompletny bark prac na temat ALN otrzymywanych metodą zol-żelową [172, 173, 174].

Wszystkie materiały o strukturze typu perowskitu opisane w rozdziale pierwszym w ramach niniejszej pracy otrzymano przy zastosowaniu metody reakcji w roztworach, opartej na syntezie zol-żelowej. Wybrane materiały uzyskano w postaci monokryształów metodą wysokotemperaturowej krystalizacji z roztworu (flux). Zsyntezowane w pracy materiały charakteryzowano za pomocą badań XRD (ang. X-Ray Diffraction), SEM (ang. Scanning Electron Microscope), DSC (ang. Differential Scanning Calorimetry), badań dielektrycznych oraz dla ceramicznych materiałów multiferroicznych przeprowadzono dodatkowo badania magnetyczne.

2. Część eksperymentalna

2.1. Synteza ceramik PFN, PFT, ALN i ATN z polimerowych prekursorów

Ceramiki $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{NbO}_3$ (PFN) i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{NbO}_3$ (PFT) oraz $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN) i $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ATN) otrzymano z doskonale homogenicznych proszków przygotowanych według zmodyfikowanych metod Pechini'ego i Marcilly'ego [29, 42]. Te dwa rodzaje podejść wykorzystywane są do przetwarzania zol-żelowego, w których ważną rolę odgrywają zastosowane prekursory. Polimeryczne prekursory uzyskuje się przy niskotemperaturowej obróbce cieplnej w wyniku reakcji w roztworach soli metali, glikolu etylenowego i odpowiedniego kwasu organicznego (Pechini). Brak użycia glikolu etylenowego prowadzi do uzyskania prekursorów o niższym stopniu spolimeryzowania (Marcilly), z których głównie otrzymuje się bezołowiowe związki.

Metodę Pechini można zaliczyć do opisaną w części teoretycznej metody polimerycznych kompleksów metali, w której używa się GE. Właśnie za pomocą tej techniki zostały otrzymane polikrystaliczne ceramiki PFN i PFT [175]. Natomiast roztwory stałe ALN i ATN w postaci ceramicznej zostały otrzymane przy zastosowaniu metody amorficznych kompleksów metali bez użycia GE, do której zalicza się metodę Marcilly'ego. Posługując się tymi metodami finalnie można uzyskać homogeniczne proszki tlenków metali, które poddane procesowi spiekania dają gęste polikrystaliczne materiały ceramiczne.

Zmodyfikowana metoda zol-żel (Pechini'ego)

Przygotowanie próbek.

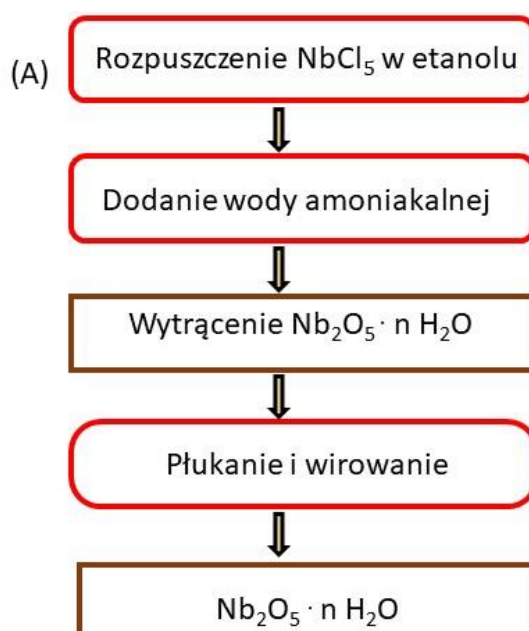
Proszki nanokrystaliczne $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN) i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT) uzyskano przy zastosowaniu następujących odczynników chemicznych:

- $\text{Nb}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ – uwodniony tlenek niobu otrzymany w formie bardziej reaktywnej chemicznie z chlorku niobu(V): NbCl_5 , o czystości 99,9% (Rys.10 A),
- $\text{Ta}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ – uwodniony tlenek tantalu o wyższym stopniu reaktywności pozyskany z Ta_2O_5 , o czystości 99,9% (Rys.10 (B)),
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ – kwas cytrynowy 1 hydrat, o czystości cz.d.a.,
- $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Pb}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ – cytrynian ołowiu, o czystości cz.d.a.,
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}_7$ – cytrynian żelaza, o czystości cz.d.a.,
- $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ – glikol etylenowy, o czystości cz.d.a.,
- H_2O_2 – perhydrol tj. nadtlenek wodoru 30%,

- woda destylowana.

Schemat syntezy aktywnej chemicznie postaci tlenku niobu przedstawiono na rysunku 10 (A).

W pierwszym etapie uzyskano klarowny żółty roztwór wskutek rozpuszczenia chlorku niobu NbCl_5 (99,9%) w etanolu [176]. W drugim dolano do niej wodny roztwór amoniaku i wytrącono biały kwas niobowy ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). W następnym a zarazem ostatnim kroku przeprowadzono parokrotnie płukanie i odwirowywanie w wodzie destylowanej. Dzięki temu działaniu pozbyto się niepożądanych jonów (Cl^- , NH_4^+). Ostatecznie wytworzono wolny od zanieczyszczeń, aktywny tlenek niobu.

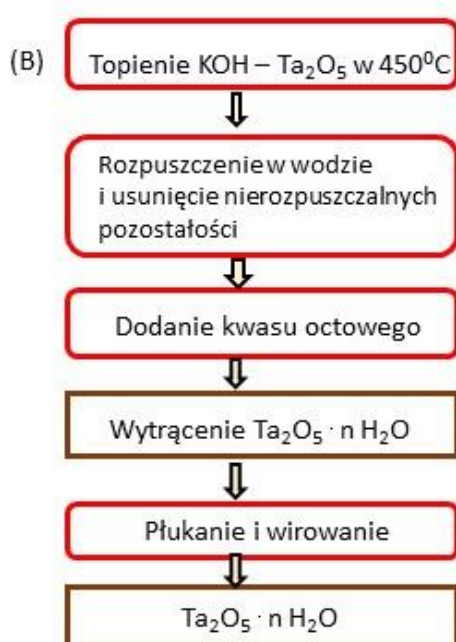


Rys. 10 (A) Schemat przedstawiający syntezę uwodnionego tlenku niobu. Schemat przygotowany na podstawie wyników z pracy [175].

Schemat syntezy aktywniejszej chemicznie formy tlenku tantalum przedstawiono na rysunku 10 (B).

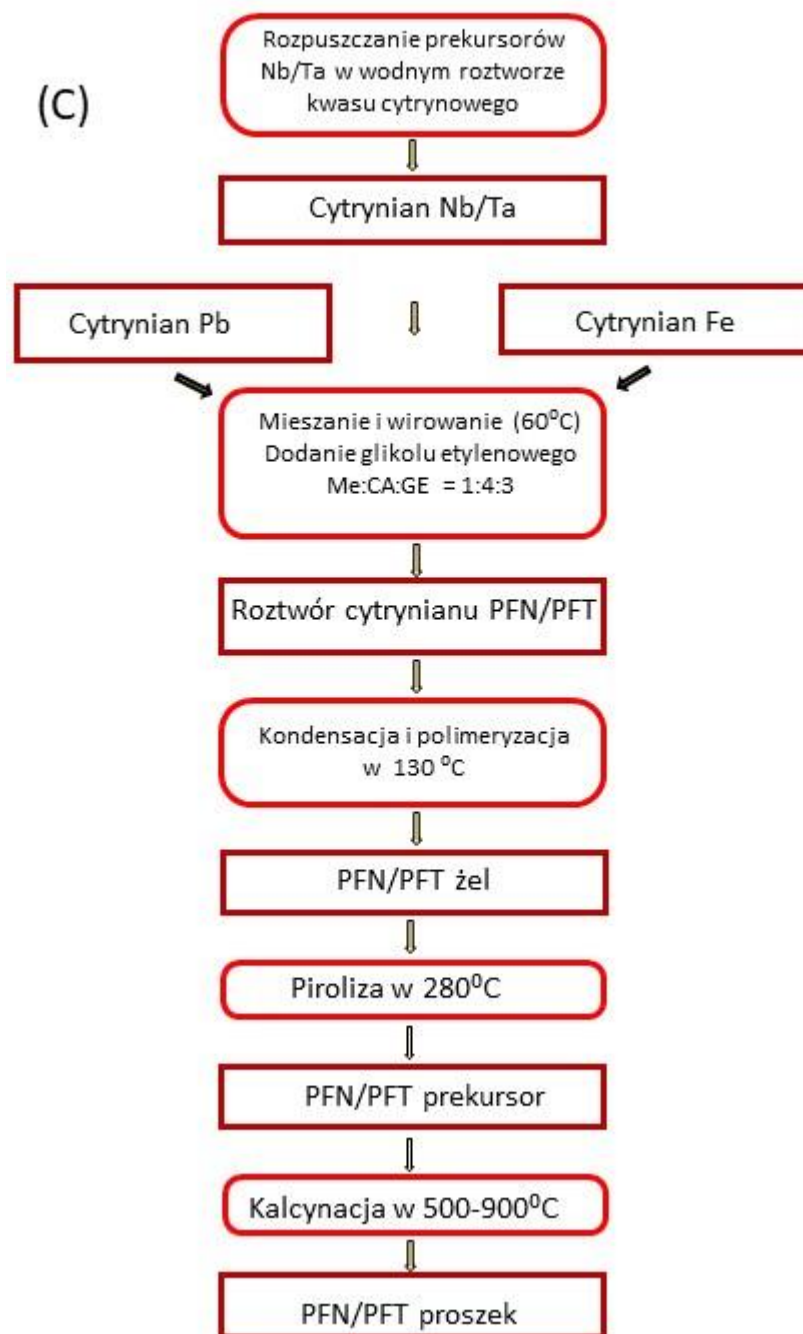
Kilkuetapową taktykę postępowania wsparto za pomocą metody z użyciem topnika (flux). Stwierdzono, że dla tlenku tantalum (Ta_2O_5 99,9% Aldrich) dobrym topnikiem jest wodorotlenek potasu (KOH POCh). Wobec tego w pierwszej kolejności odważono mieszaninę tych związków w odpowiednim stosunku molowym K: Ta = 10: 1. Następnie

ulokowano ją w naczyniu platynowym po czym poddano roztopieniu w laboratoryjnym piecu w odpowiednich warunkach. Proces zrealizowano w ciągu 4 godzin w temperaturze 450°C. W dalszej kolejności uzyskany stop rozpuszczono w wodzie destylowanej, a następnie odwirowano nierozpuszczalne pozostałości. Do otrzymanego przezroczystego roztworu dodano kwasu octowego (CH₃COOH 80%) i wytrącono biały osad uwodnionego tlenku tantalum (Ta₂O₅ × nH₂O). Jego uwodniona postać jest formą aktywniejszą. Na zakończenie sporządzono lekko kwaśny roztwór złożony z wody destylowanej i rozcieńczonego kwasu azotowego (HNO₃) o pH < 3. Przy jego użyciu wykonano kilka wirowań i płukań. W tym ostatnim etapie zastosowanej taktyki usunięto niechciane jony potasu (K⁺) i w ten sposób otrzymano czysty chemicznie prekursor tantalowy [177].



Rys. 10 (B) Schemat przedstawiający syntezę uwodnionego tlenku tantalum. Schemat przygotowany na podstawie wyników z pracy [175].

Syntezę przy zastosowaniu metody zol-żel dla nanokrystalicznych proszków PFN i PFT przeprowadzono według schematu na rysunku 10 C.



Rys.10 (C) Schemat przedstawiający syntezę cytrynianowych prekursorów polimerowych $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$. Schemat przygotowany na podstawie wyników z pracy [175].

Otrzymane wcześniej prekursory rozpuszczono w wodnym roztworze kwasu cytrynowego i uzyskano jasnożółte klarowne roztwory cytrynianów niobu (tantalu). Aby nie

dopuszczyć do wytrąceń wodorotlenków zastosowano dodatek H_2O_2 , który stanowił rolę stabilizatora. Proces przeprowadzono w ciągu kilku godzin z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego w temperaturze $60^\circ C$. Następnie przygotowano wodne roztwory cytrynianów ołowiu i żelaza. W tym celu związki te odważono w odpowiednim stosunku molowym i rozpuszczono w wodnym roztworze kwasu cytrynowego. Niezwykle istotne było zachowanie odpowiedniego poziomu pH wszystkich wyjściowych roztworów. Reakcję między roztworem cytrynianu niobu/tantalu oraz mieszaniną cytrynianu ołowiu i żelaza wykonano przy użyciu mieszadła magnetycznego w czasie 1 godziny. Dzięki dodaniu do roztworu amoniaku utrzymywano poziom $pH > 8$, tak by nie nastąpiło wytrącenie cytrynianu ołowiu [178]. Do tak wymieszanych roztworów dodano glikolu etylenowego (GE) w stosunku molowym Me:CA:GE = 1:4:3, gdzie Me oznacza metale, a CA kwas cytrynowy. Wówczas uzyskano stabilny roztwór kompleksów tych metali o barwie pomarańczowej, po czym odparowując z niego wodę poddano reakcji polimeryzacji. W wyniku której w temperaturze ok. $130^\circ C$ ostatecznie uzyskano polimeryczne żele cytrynianowe. W następnej kolejności poddano je pirolizie, którą przeprowadzono w ciągu 3 godzin w temperaturze $280^\circ C$. Uzyskaną czarną żywicę, stanowiącą organiczną formę prekursorów PFN lub PFT początkowo skruszono. A potem w zakresie temperatur $500\text{--}900^\circ C$ poddano procesowi kalcynacji w przeciągu 1 godziny. Uzyskany proszek zmielono, po czym sprasowano w formie cylindrycznych pastylek i poddano spiekaniu w czasie 2 godzin w temperaturach $1000^\circ C$ i $1050^\circ C$ dla PFN oraz w $1050^\circ C$ dla PFT [175].

Zmodyfikowana metoda zol-żel (Marcilly'ego)

Przygotowanie próbek.

Proszki nanokrystaliczne $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ (ALN) i $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ (ATN) otrzymano wykorzystując następujące odczynniki chemiczne :

- $AgNO_3$ – azotan srebra, o czystości cz.d.a.,
- $LiNO_3$ – azotan litu, o czystości spektralnie czysty,
- $Nb_2O_5 \times nH_2O$ – uwodniony tlenek niobu otrzymany z chlorku niobu(V): $NbCl_5$, o czystości 99,9% (Rys.10 A),
- $Ta_2O_5 \times nH_2O$ – uwodniony tlenek tantalu otrzymany z chlorku(V): $TaCl_5$, o czystości 99,99% (analogicznie jak dla tlenku niobu zgodnie z Rys.10A),
- $C_6H_8O_7 \times H_2O$ – kwas cytrynowy 1 hydrat, o czystości cz.d.a.,

- H_2O_2 – perhydrol tj. nadtlenek wodoru 30%,
- woda destylowana.

Syntezę aktywnej chemicznie formy tlenku tantalu przeprowadzono w sposób analogiczny do aktywnej formy tlenku niobu (Rys.10 A).

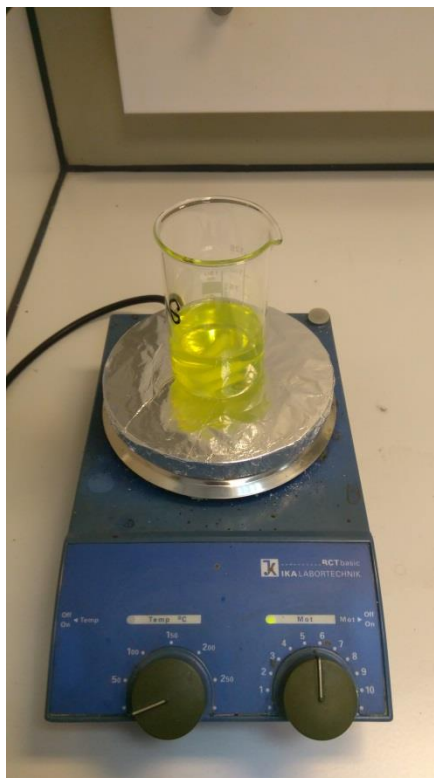
W wyniku rozpuszczenia chlorku tantalu (99,9%) w etanolu otrzymano uwodniony tlenek tantalu. W efekcie tego działania uzyskano klarowny roztwór, do którego później dodano wodny roztwór amoniaku. Skutkiem czego było wytrącenie kwasu tantalowego ($\text{Ta}_2\text{O}_5 \times n \text{H}_2\text{O}$). W celu pozbycia się zbytecznych anionów chlorkowych i kationów amonowych przeprowadzono płukanie i odwirowywanie w wodzie destylowanej. Czynności te powtarzano kilka razy, tak by w końcu otrzymać właściwy tlenek tantalu.

Syntezę przy zastosowaniu metody zol-żel dla nanokrystalicznych proszków ALN i ATN przeprowadzono opierając się na schematach zgodnych z rysunkami 13 i 14.

Przebieg syntezy jest kilkuetapowy. Kolejno więc otrzymywano potrzebne do reakcji substraty. By ustrzec się przeszkód natury praktycznej jako pierwszy sporządzono bardziej stabilny peroksokomplex cytrynianowy niobu (tantalu). Stosując w tym celu wspomagający tę stabilność nadtlenek wodoru. Toteż dodano go w niewielkiej ilości do roztworu, w którym najpierw rozpuszczono aktywny prekursor tlenku niobu (tantalu) w wodnym roztworze kwasu cytrynowego. Reakcję tę przeprowadzono w odpowiednio dobranych warunkach, stosując kilkugodzinny proces mieszania na mieszadle magnetycznym w temperaturze 60°C . Skutkiem tego było otrzymanie żółtego czystego roztworu cytrynianu niobu (NbCA) oraz bezbarwnego roztworu cytrynianu tantalu (TaCA). Jako drugie niezbędne do syntezy wytworzono prekursor cytrynianu srebra i litu (konieczne do otrzymania ALN, w przypadku ATN konieczny jest tylko cytrynian srebra). Zastosowano sole tych metali, w postaci azotanów. Cechują się one największą rozpuszczalnością w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, łatwo tworząc kompleksy tych metali. Azotan srebra i azotan litu odważono we właściwych proporcjach molowych, po czym rozpuszczono w kwasie cytrynowym w stosunku molowym 1: 5 (analogicznie rozpuszczono azotan srebra w kwasie cytrynowym). Kwasu cytrynowego wzięto 5 razy więcej, by zapewnić w roztworze niskie $\text{pH} = 1-2$. Wyjątkowo ważne jest podtrzymanie w roztworze wodnym tak niskiego pH , gdyż zapewnia ono większą stabilność powstających amorficznych kompleksów metali

w połączeniu z kwasem cytrynowym. Dzięki temu zapobiega się niepożądanym wtrąceniom związków srebra przed ich utworzeniem. Proces tworzenia klarownego roztworu kompleksu cytrynianu srebra-litu (ALCA) przeprowadzono na mieszadle magnetycznym w temperaturze około 50 °C w ciągu 4 godzin. Natomiast kompleksu cytrynianu tantalu-niobu (TNCA) otrzymano w podobny sposób, jednakże uzyskanie klarowności wymagało znacznie więcej czasu. Mieszanie połączonych roztworów cytrynianu niobu (NbCA) i cytrynianu srebra-litu (ALCA) – dla ALN oraz cytrynianu tantalu-niobu (TNCA) i cytrynianu srebra (AgCA) – dla ATN przeprowadzono w czasie 1 godziny w temperaturze między 80-90°C. Uzyskano doskonale homogeniczny, cytrynowy roztwór kompleksów metali srebra, litu i niobu z kwasem cytrynowym (ALNCA Rys.11) oraz homogeniczny roztwór kompleksów metali srebra, tantalu i niobu z kwasem cytrynowym (ATNCA). Nie dodano do roztworów środka żelującego tj. glikolu etylenowego (GE). Zastosowano tylko środek kompleksujący w postaci kwasu cytrynowego, co jest charakterystyczne dla metody Marcilly’ego. Po jakimś czasie w wyniku odparowywania wody i prowadzonej polimeryzacji otrzymano amorficzne żele cytrynianów srebra, litu, niobu (ALN) oraz żele cytrynianów srebra, tantalu, niobu (ATN). Biorąc pod uwagę wykorzystanie metody Marcilly’ego należy zwrócić uwagę, że stopień polimeryzacji bez użycia GE jest niższy. Mimo to polimeryzacja zachodzi poprzez tworzenie większych fragmentów monomerów CA, głównie dzięki oddziaływaniom pomiędzy grupami karboksylowymi, a grupami hydroksylowymi kwasu cytrynowego. Powstałe bezpostaciowe żele ALN oraz ATN poddano procesowi pirolizy w szerokim zakresie temperatur 150°C–280°C przez 3-6 godzin. Wyprodukowano ciemnobrązowe, organiczne postaci prekursorów ALN oraz ATN, które później rozdrobniono. Następnie przeprowadzono dla otrzymanych prekursorów cytrynianowych kalcynację. W przypadku ALN o zawartości litu 0, 2, 4, 5, 6, 8 i 10 % zrobiono ją najpierw w temperaturze 500°C. Następnie zmielono ponownie i wygrzano w temperaturze wyższej (900°C). Finalnie wyprażone żółte proszki prekursorów sprasowano w formy pastylek i poddano jednoetapowemu procesowi spiekania w zakresie temperatur od 1070 °C do 1030 °C (malejącą ze wzrostem zawartości litu). Finalnie uzyskano dobrej jakości ceramiki $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ dla $x = 0, 0,02; 0,04; 0,05; 0,06; 0,08; 0,1$. Rysunek 12 przedstawia ceramiki ALN dla koncentracji litu 0% i 5%. Jeżeli chodzi o ATN proces ten wykonano w temperaturach 570°C i 870°C. Ponownie zmielono i wyprażono w temperaturach 910°C–950°C. Temperatura zwiększała się w zależności od zawartości tantalu według schematu $x = 10\%$, $T = 910^\circ\text{C}$; $x = 20\%$, $T = 920^\circ\text{C}$ itd. W rezultacie wypalenia uzyskano żółto-fioletowe proszki, które w następnej kolejności sprasowano do

postaci pastylek. Wkrótce potem poddano jednoetapowemu procesowi spiekania i otrzymano dobrej jakości ceramiki $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ dla $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$.

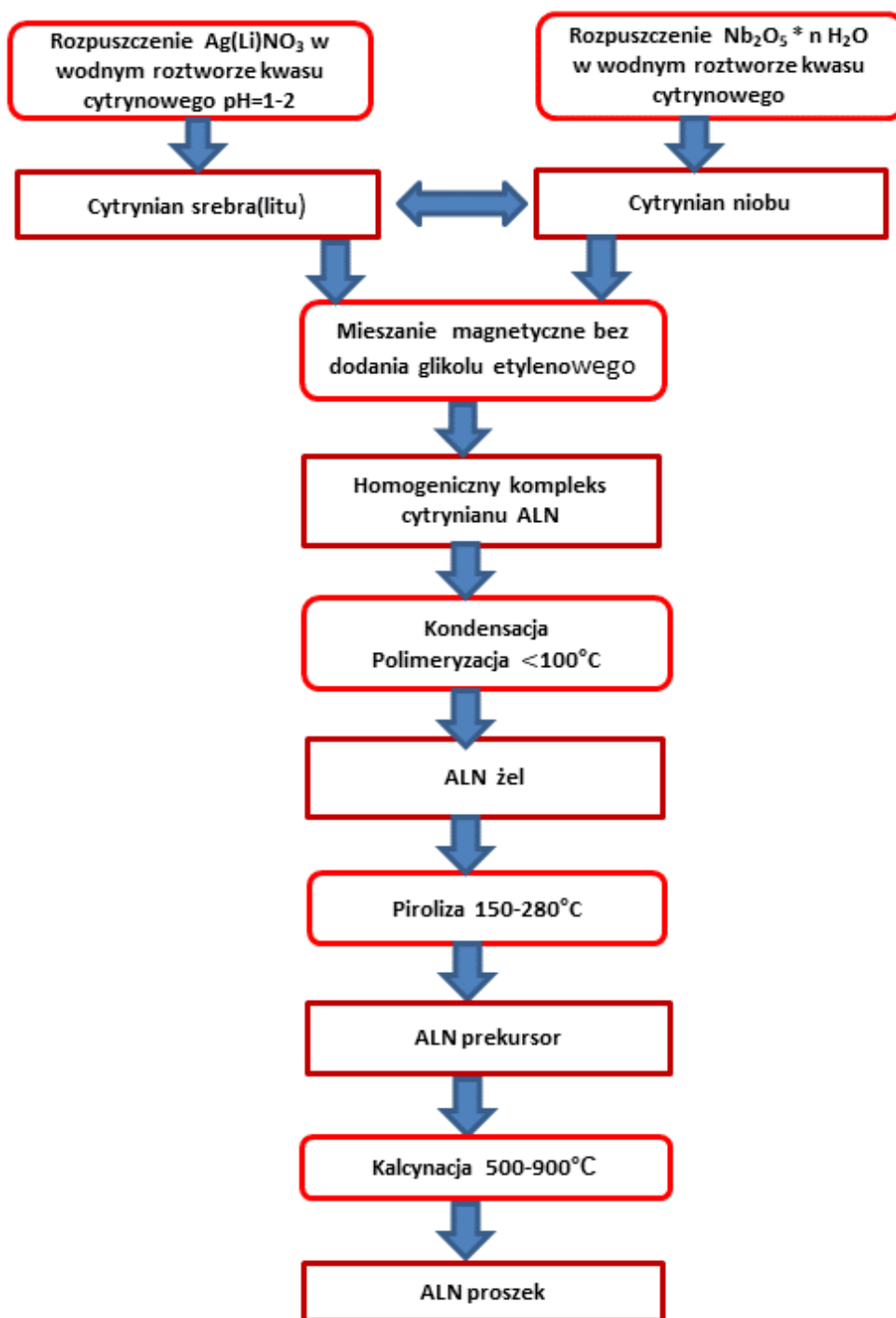


Rys.11. Zdjęcie homogenicznego roztworu kompleksu cytrynianu srebra, litu i niobu (ALNCA).

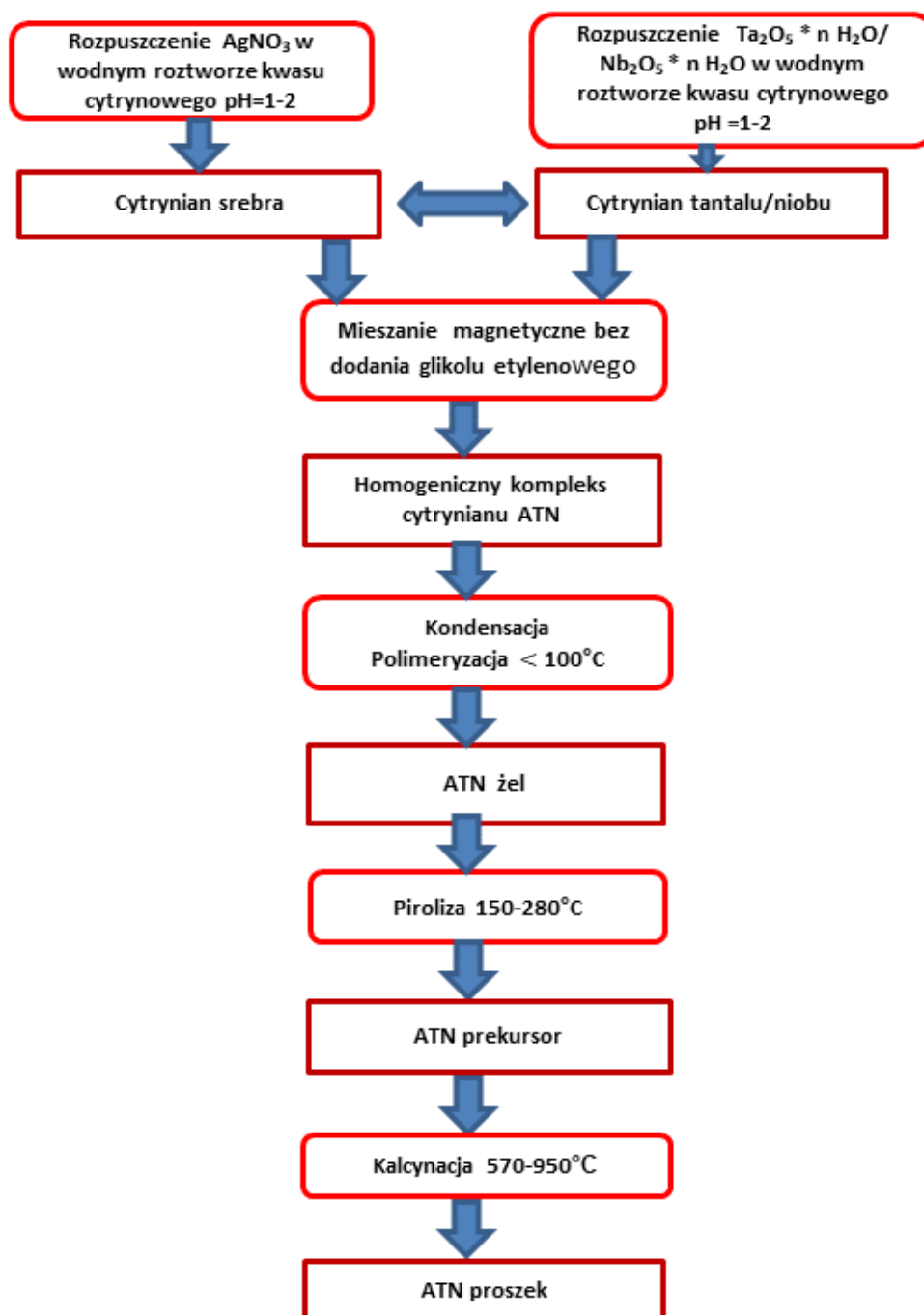


Rys.12. Zdjęcie ceramik $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ dla $x = 0$ i $x = 0,05$ zsyntezowanych w procesie jednoetapowego spiekania z prekursorów cytrynianowych.

Schemat metody przygotowania prekursorów cytrynianowych dla bezołowiowych materiałów $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($x = 0, 0,02; 0,04; 0,05; 0,06; 0,08; 0,1$) (ALN) i $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) (ATN) przedstawiono na rysunkach 13 i 14.



Rys.13. Schemat przedstawiający syntezę prekursorów cytrynianowych dla $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($x = 0, 0,02; 0,04; 0,05; 0,06; 0,08; 0,1$).



Rys.14. Schemat przedstawiający syntezę prekursorów cytrynianowych dla $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$).

W tabeli 2 przedstawiono warunki prowadzonej syntezy dla wszystkich ceramik otrzymanych z prekursorów cytrynianowych.

Tabela 2. Warunki prowadzenia syntezy ceramiek PFN, PFT, ALN i ATN otrzymanych z prekursorów cytrynianowych w wyniku zastosowania metody zol-żel.

L.p.	Ceramika	Temperatura spieku [°C]	Czas spieku [h]
1	$\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN)	1000 1050	2
2	$\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT)	1050	2
3	AgNbO_3 (ALN0)	1070	4
4	$\text{Ag}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{NbO}_3$ (ALN2)	1061	4
5	$\text{Ag}_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{NbO}_3$ (ALN4)	1054	4
6	$\text{Ag}_{0,95}\text{Li}_{0,05}\text{NbO}_3$ (ALN5)	1050	4
7	$\text{Ag}_{0,94}\text{Li}_{0,06}\text{NbO}_3$ (ALN6)	1046	4
8	$\text{Ag}_{0,92}\text{Li}_{0,08}\text{NbO}_3$ (ALN8)	1038	4
9	$\text{Ag}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{NbO}_3$ (ALN10)	1030	4
10	$\text{AgNb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_3$ (ATN10)	1085	5
11	$\text{AgNb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3$ (ATN20)	1100	5
12	$\text{AgNb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_3$ (ATN30)	1115	5
13	$\text{AgNb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_3$ (ATN40)	1130	5
14	$\text{AgNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (ATN50)	1145	5

2.2. Hodowla monokryształów

Monokryształy $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN), PFN: Li 1%(PFNLi1), PFN: Li 2%(PFNLi2) oraz $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT)

Monokryształy PFN, PFNLi1, PFNLi2 oraz PFT otrzymano metodą flux przy zastosowaniu wieloskładnikowych topników [62]. W przypadku PFN-ów wykorzystano topnik (rozpuszczalnik) będący mieszaniną złożoną z trzech składników: $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Natomiast w wypadku PFT użyto cztero- składnikowy: $\text{PbO-Pb}_3\text{O}_4\text{-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Taki wieloskładnikowy topnik powoduje zmniejszenie lepkości roztworu, a tym samym zwiększenie rozpuszczalności i łatwiejszą drogę dyfuzji w roztworze poddanym krystalizacji. Stan przesylenia osiągnięto za pomocą metody stopniowego obniżania temperatury. Aby wyhodować monokryształy PFT o strukturze typu perowskitu użyto nadmiaru tlenku żelaza (Fe_2O_3) w stosunku do założonego składu stechiometrycznego. Dzięki temu wyeliminowano wzrost kryształów o strukturze pirochloru.

Monokryształy $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN) w postaci czystej i domieszkowanej oraz $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT) uzyskano metodą flux z następujących odczynników chemicznych:

- PbO – tlenek ołowiu (II), o czystości 99,9%,
- Pb_3O_4 – tlenek ołowiu (II, III), o czystości 99%,
- PbF_2 – fluorek ołowiu (II), o czystości > 99%,
- B_2O_3 – tlenek boru (III), o czystości 99%,
- Fe_2O_3 – tlenek żelaza (III), o czystości $\geq 99\%$,
- Nb_2O_5 – tlenek niobu (V), o czystości 99,9% (PFN),
- Ta_2O_5 – tlenek tantalu (V), o czystości 99,9% (PFT),
- Li_2CO_3 – węgiel litu (I), o czystości cz.d.a.

Proces wzrostu został przeprowadzony zgodnie z danymi z Tabeli 3.

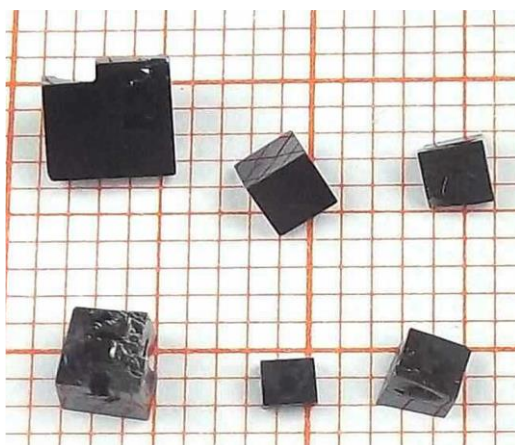
Poszczególne reagenty zmieszano w odpowiednich proporcjach, następnie włożono do platynowego tygla i zamknięto pokrywką. Zaraz potem umieszczono go w piecu w specjalnym korundowym tyglu, by zachować stabilność warunków cieplnych. Mieszaninę podgrzano do temperatury, w której zachodzi proces pełnego rozpuszczenia reagentów i homogenizacji roztworu (T_{soak} z j.ang.). Dla wszystkich materiałów wynosił on 3 godziny. W następnej kolejności stopiony roztwór szybko schłodzono (25°C/h) do temperatury T_1 ,

po czym odpowiednio wolniej (1,0°C/h PFN-y i 0,8°C/h PFT) do temperatury T₂ (założony koniec monokryształacji). W temperaturze T₂ odlano płynny rozpuszczalnik oddzielając go od wyhodowanych monokryształów. Ostatecznie tygiel z monokryształami wolno schodzono (ok.100°C/h) do temperatury pokojowej. A następnie oczyszczono monokryształy z resztek rozpuszczalnika poprzez wytrawianie w gorącym wodnym roztworze kwasu octowego.

Tabela 3. Warunki wzrostu monokryształów perowskitu PFN, PFN:Li i PFT.

Związek	PbFe _{0,5} Nb _{0,5} NbO ₃ (PFN)	PFN: Li 1% (PFNLi1)	PFN: Li 2% (PFNLi2)	PbFe _{0,5} Ta _{0,5} NbO ₃ (PFT)
Reagenty [g]	PbO : 114 PbF ₂ : 12 B ₂ O ₃ : 0,906 Fe ₂ O ₃ : 4,692 Nb ₂ O ₅ : 7,812	PbO : 114 PbF ₂ : 12 B ₂ O ₃ : 0,906 Fe ₂ O ₃ : 4,692 Nb ₂ O ₅ : 7,812 Li ₂ CO ₃ : 0,387	PbO : 114 PbF ₂ : 12 B ₂ O ₃ : 0,906 Fe ₂ O ₃ : 4,692 Nb ₂ O ₅ : 7,812 LiCO ₃ : 0,774	PbO : 128,5 Pb ₃ O ₄ : 27,6 PbF ₂ : 18,4 B ₂ O ₃ : 1,36 Fe ₂ O ₅ : 10,53 Ta ₂ O ₅ : 9,74
Temperatura rozpuszczania (T _{soak}) [°C]	1060	1060	1060	1120
Zakres krystalizacji T1-T2 [°C]	1045-900	1045-900	1045-900	1085-910
Szybkość chłodzenia [°C/h]	1,0	1,0	1,0	0,8

Otrzymano dobrej jakości nieprzezroczyste, czarne monokryształy PFT, PFN, PFNLi1 i PFNLi2 widoczne na rysunkach od 15 do 18.



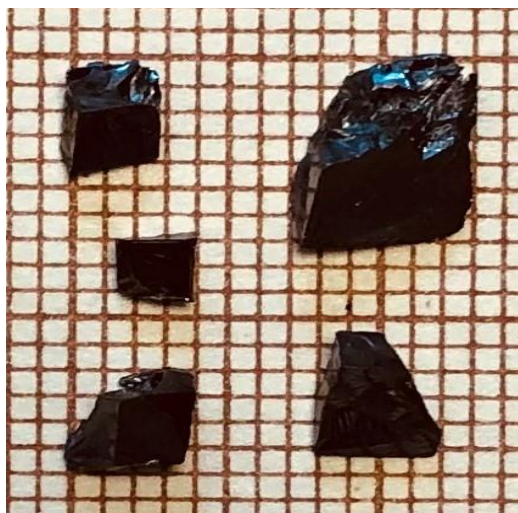
Rys. 15. Zdjęcie monokryształów perowskitu $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$.



Rys. 16. Zdjęcie monokryształów perowskitu $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.



Rys. 17. Zdjęcie monokryształów perowskitu PFN: Li 1%.



Rys. |18. Zdjęcie monokryształów perowskitu PFN: Li 2%.

2.3. Metody charakteryzacji otrzymanych materiałów

Ceramiki PFN, PFT, ALN i ATN otrzymano z cytrynianowych prekursorów polimerowych. Do ich wytworzenia użyto dwóch różnych procedur chemicznych opartych na przetwarzaniu zol-żelowym. Monokryształy PFN czyste i domieszkowane oraz PFT uzyskano techniką flux. Strukturę krystaliczną otrzymanych materiałów badano metodą rentgenowskiej analizy proszkowej XRD (z j.ang. X-Ray Diffraction). Badania wykonano w temperaturze pokojowej. Zrealizowano za pomocą dyfraktometru PANalytical Empyrean z wykorzystaniem lampy rentgenowskiej miedzianej ($K\alpha_1 \lambda_{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$) oraz licznika PIXcel. Zastosowano promieniowanie przefiltrowane $CuK\alpha$ ($v = 40 \text{ kV}$, $I = 100 \text{ mA}$ dla kryształów, $I = 30 \text{ mA}$ dla ceramik). Zarówno dla ceramik, jak i kryształów testy wykonano na sproszkowanych próbkach. Proszki dostano poprzez kruszenie ceramik i kryształów. Pomiar przeprowadzono dla kąta 2θ w zakresie 10 do 140 °C.

Morfologię, rozmiar, rozkład poszczególnych pierwiastków i określenie składu próbek analizowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (z j.ang. Scanning Electron Microscopy). Za jej sprawą możliwa jest obserwacja powierzchni badanych materiałów w skali mikrometrycznej [179]. Próbki umieszczone w mikroskopie poddane są bombardowaniu, przy użyciu wiązki elektronów, która omiata penetrowany obszar. Przeważnie wykorzystuje się dwa rodzaje detektorów, jeden z nich dokonuje analizy tego obszaru wiązką niskoenergetycznych elektronów wtórnych SE (z. j.ang. Secondary

Electrons), drugi natomiast wiązką elektronów odbitych BSE (z j.ang. Back Scattered Electrons). Badania otrzymanych materiałów przeprowadzono za pomocą mikroskopu JEOL-7600F, który był wyposażony w energodispersyjny spektrometr rentgenowski EDS (z j.ang. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Odpowiednio przygotowane, wypolerowane przekroje próbek poddano analizie metodą obrazowania elektronów odbitych, wstecz rozproszonych (BSE), wykorzystując zależność emisji tych elektronów od liczby atomowej Z. Dzięki tej analizie określono homogeniczność próbek oraz wydzielenia faz wtórnych. Próbki poddano również badaniu metodą obrazowania elektronów wtórnych (SE) i w ten sposób określono morfologię oraz rozmiar ziaren badanych materiałów. Określenie optymalnych składów chemicznych próbek wyznaczono za pomocą techniki EDS.

2.4. Pomiary dielektryczne, kalorymetryczne i magnetyczne

Ceramiki oraz monokryształy PFN, PFN_{Li1}, PFN_{Li2}, PFT, ALN, ATN poddano badaniom dielektrycznym. Materiały należycie przygotowano. Ceramiki zostały wycięte w kształcie płytek o grubości około 0,8 mm i powierzchni około 5x5 mm, wypolerowane i pokryte elektrodami przy zastosowaniu pasty srebrnej. Natomiast monokryształy wycięto w formie płytek równoległe do [100] powierzchni kryształu perowskitu, również wypolerowano i naniesiono na nie srebrne elektrody.

Tak przygotowane próbki badanych materiałów najpierw poddano wygrzewaniu: ceramiki PFN, PFT w temperaturze 573 K, ALN, ATN w temperaturze 920 K, zaś monokryształy w 673 K przez około 0,5 godziny. Po czym przeprowadzono pomiary dielektryczne. Zrobiono je za pomocą precyzyjnego miernika LCR Agilent E4980A w zakresie częstotliwości 100Hz-1MHz przy natężeniu pola pomiarowego ~12V/cm dla PFN, PFT. Natomiast dla ALN, ATN pomiary wykonano w zakresie częstotliwości 1kHz-100 kHz przy natężeniu pola elektrycznego ~20V/cm. Wszystkie pomiary prowadzono w cyklu grzania i chłodzenia z szybkością 2 K/min.

Dla monokryształów PFN oraz ceramik ALN i ATN badania dielektryczne poszerzono o badanie termiczne DSC. Pomiary przeprowadzono przy pomocy skaningowego kalorymetru różnicowego DSC 8500 firmy PerkinElmer. Próbki przygotowano w kształcie płytek prostopadłościennych o masie z przedziału 30-70 mg. Analizę przeprowadzono w grzaniu i w chłodzeniu z prędkością 5, 10 lub 20 K/min.

Dodatkowo dla otrzymanych materiałów ceramicznych PFN i PFT zrobiono również badania magnetyczne w zakresie temperatur 1,9-400 K przy użyciu magnetometru Quantum Design MPMS SQUID.

3. Rezultaty pomiarów i dyskusja wyników

3.1. Badania ceramiek PFN i PFT otrzymanych z polimerowych prekursorów

3.1.1. Charakteryzacja otrzymanych ceramiek

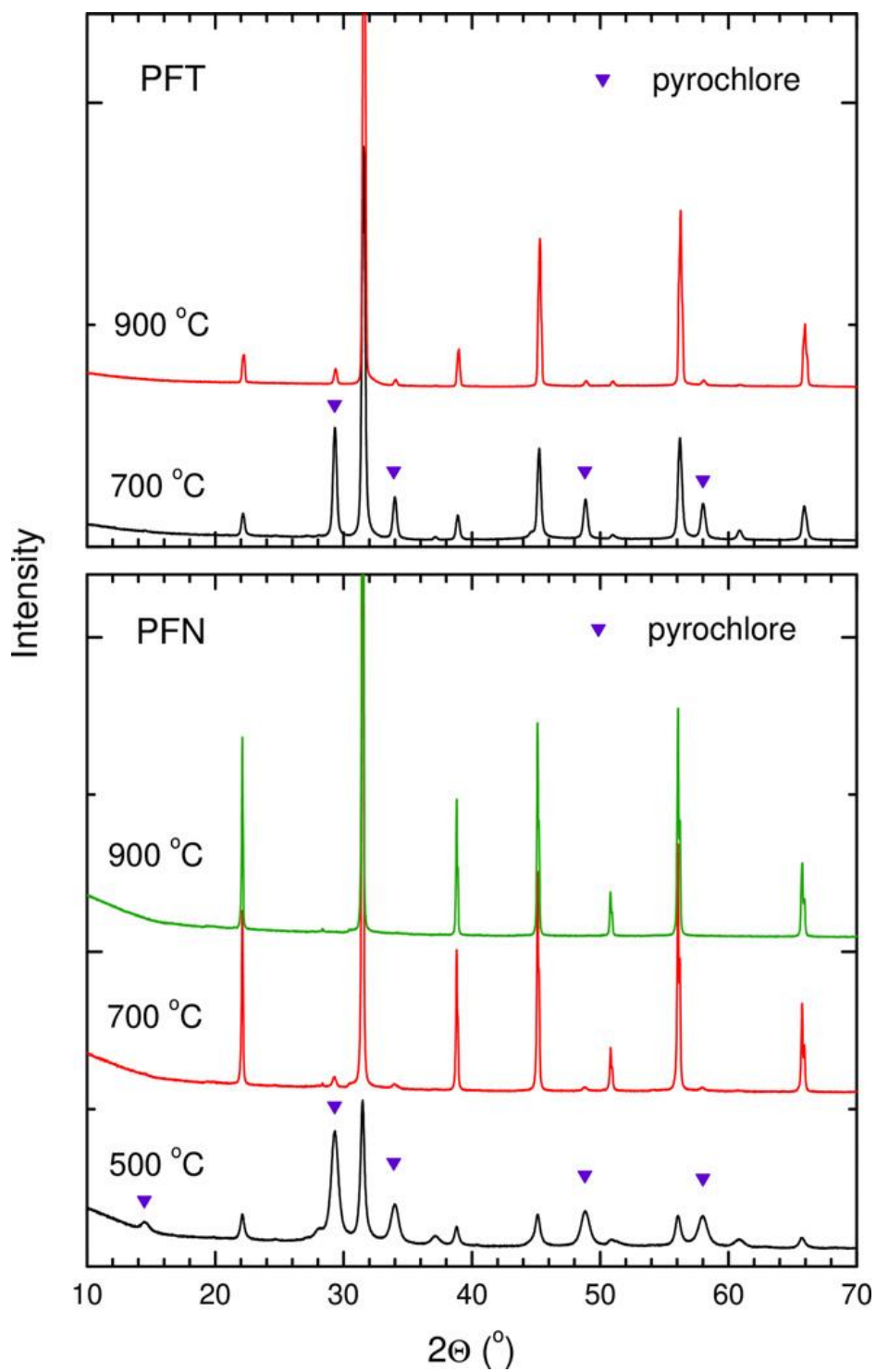
Zsyntezowano dobrej jakości ceramiki $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN) i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT) przy zastosowaniu cytrynianowych prekursorów polimerowych. Należy zwrócić uwagę, że jako jednofazowe ceramiki są one trudne do otrzymania, w związku z pojawianiem się stabilnych faz pirochlorowych podczas kalcynacji. Wdrożona metoda okazuje się bardzo dobra, ponieważ dzięki niej można znacznie wyeliminować tworzenie niepożądanych faz, jest skuteczniejsza od metody konwencjonalnej reakcji w fazie stałej. W rezultacie można uzyskać gęste polikrystaliczne spieki o założonym składzie i o odpowiedniej strukturze, a także o dobrych właściwościach fizycznych.

Analiza struktury krystalicznej

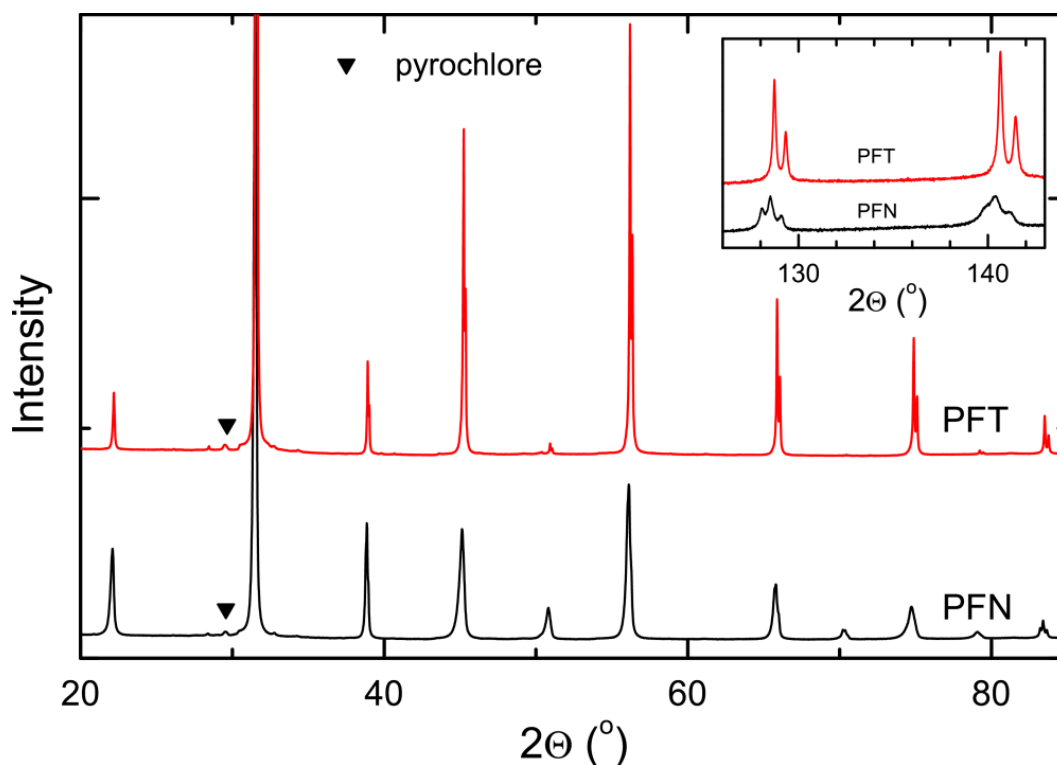
Przeprowadzono analizę struktury krystalicznej dla otrzymanych prekursorów polimerowych metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).

Uzyskane proszki prekursorów PFN i PFT poddano procesowi kalcynacji w zakresie temperatur 500-900°C. Z dyfraktogramów (Rys.19.) widać, że wyprażanie w temperaturze 900°C dla PFT i w 700°C dla PFN prowadzi do znacznego zmniejszenia zawartości fazy pirochlorowej. Finalnie z prekursorów o strukturze typu perowskitu w wyniku jednoetapowego procesu spiekania otrzymano ceramiki koloru ciemnobrązowego, o wartości 86% względem gęstości teoretycznej dla PFN i 91% względem gęstości teoretycznej dla PFT. Niższa gęstość ceramiki PFN spowodowana jest prawdopodobnie stosunkowo dużą różnicą, jaką zastosowano pomiędzy temperaturami spiekania i kalcynacji. Badania rentgenowskie wykonano w temperaturze pokojowej.

Otrzymane dyfraktogramy dla sproszkowanych ceramiek pokazano na rys. 20.



Rys.19. Dyfraktogramy dla cytrynianowych prekursorów polimerowych $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ poddanych procesowi kalcynacji w różnych temperaturach.



Rys. 20. Dyfraktogramy rentgenowskie ceramiek $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$.

Rysunek 20 pokazuje, że dyfraktogramy analizowanych materiałów ceramicznych złożone są przede wszystkim z fazy perowskitu z zaledwie śladową ilością fazy pirochloru. Stosunek względnych wielkości głównych linii fazy pirochloru do fazy perowskitu w odniesieniu do PFN wynosi 0,0064, natomiast dla PFT wynosi 0,0102. To oznacza, że wartości te są kilkakrotnie mniejsze od tych, które są obserwowane dla ceramiek otrzymywanych metodą konwencjonalną, nawet z prekursora kolumbitu (PFN), czy wolframitu (PFT) [112, 116, 180]. Wniosek jest następujący: metoda cytrynianowych prekursorów polimerowych znacznie lepiej radzi sobie z problemem pojawiającym się przy syntezie niż metoda konwencjonalnej reakcji w fazie stałej. Można powiedzieć, że zdecydowanie obniża niepotrzebny efekt fazy pirochlorowej oraz eliminuje często współwystępującą z nią inną fazę wtórną w postaci Fe_2O_3 [116]. Wstawione powiększenie fragmentu dyfraktogramu (prawy górny róg) pokazuje wyniki dla dyfrakcji o dużym kącie θ . W wypadku PFT piki te składają się z dwóch składowych, w postaci linii $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ co wskazuje na symetrię regularną w temperaturze pokojowej ($Pm\bar{3}m$). Natomiast w przypadku PFN złożone są z kilku składowych, a to świadczy o symetrii niższej od regularnej, dokładnie o jednoskośnej (Cm) w temperaturze pokojowej. Wartości parametrów sieciowych dla głównych faz w temperaturze pokojowej zestawione są w tabeli poniżej. Wyniki są zbliżone do wcześniejszych [118, 119, 120, 123].

Tabela 4. Symetrie i parametry sieci dla ceramiek PFN i PFT w temperaturze pokojowej.

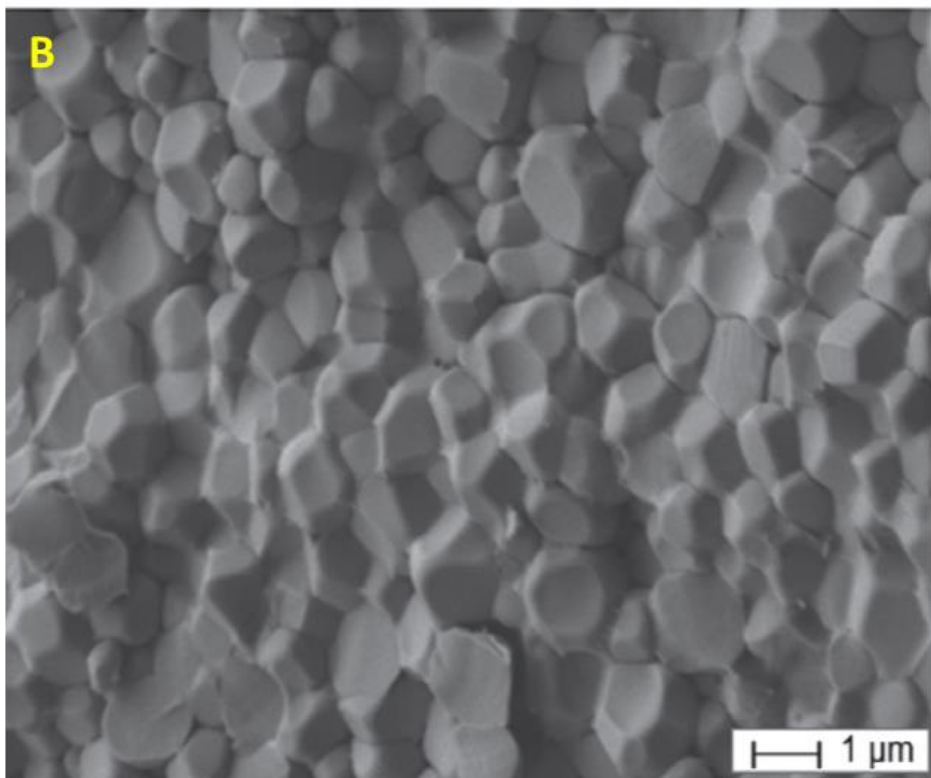
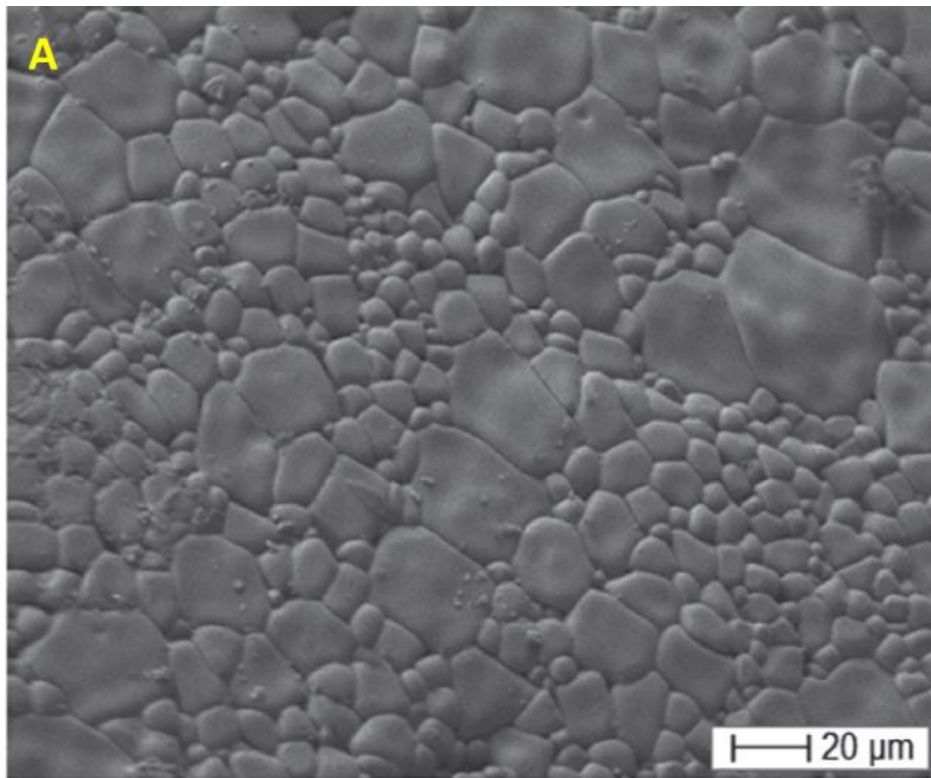
Ceramika	$\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN)	$\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT)
Symetria	Jednoskośna (Cm)	Regularna ($Pm\bar{3}m$)
Parametry sieci	$a = 5,676(5) \text{ \AA}$, $b = 5,670(6) \text{ \AA}$, $c = 4,032(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90,20(2)$	$a = 4,007(3) \text{ \AA}$

Analiza morfologii i składu chemicznego

Na rysunkach 21A i 21B zaprezentowano obrazy z wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) przedstawiające morfologię powierzchni badanych materiałów ceramicznych PFN i PFT, wykonane metodą obrazowania elektronami wtórnymi (SE – z ang. *secondary electron* – elektron wtórny). Zdjęcie A pokazuje ceramikę PFN składa się ona z ziaren nierównomiernie ukształtowanych, zarówno większych o rozmiarze $20\mu\text{m}$, jak i mniejszych o rozmiarze $2\mu\text{m}$, rozłożonych niejednorodnie. Natomiast zdjęcie B dotyczy ceramiki PFT. Można zauważyć, że ta ceramika zbudowana jest z ziaren o podobnej wielkości i rozmiarze około $0,5 \mu\text{m}$. Taki stan rzeczy przemawia na korzyść zastosowania wyższej temperatury spiekania dla związków zawierających Ta, niż dla związków zawierających Nb [124, 181].

Na podstawie analizy elementarnej obu ceramiek, dokonanej przy użyciu energodispersyjnego spektrometru rentgenowskiego EDS (z ang. *energy dispersive spectroscopy*) stwierdzono prawie jednolity rozkład pierwiastków.

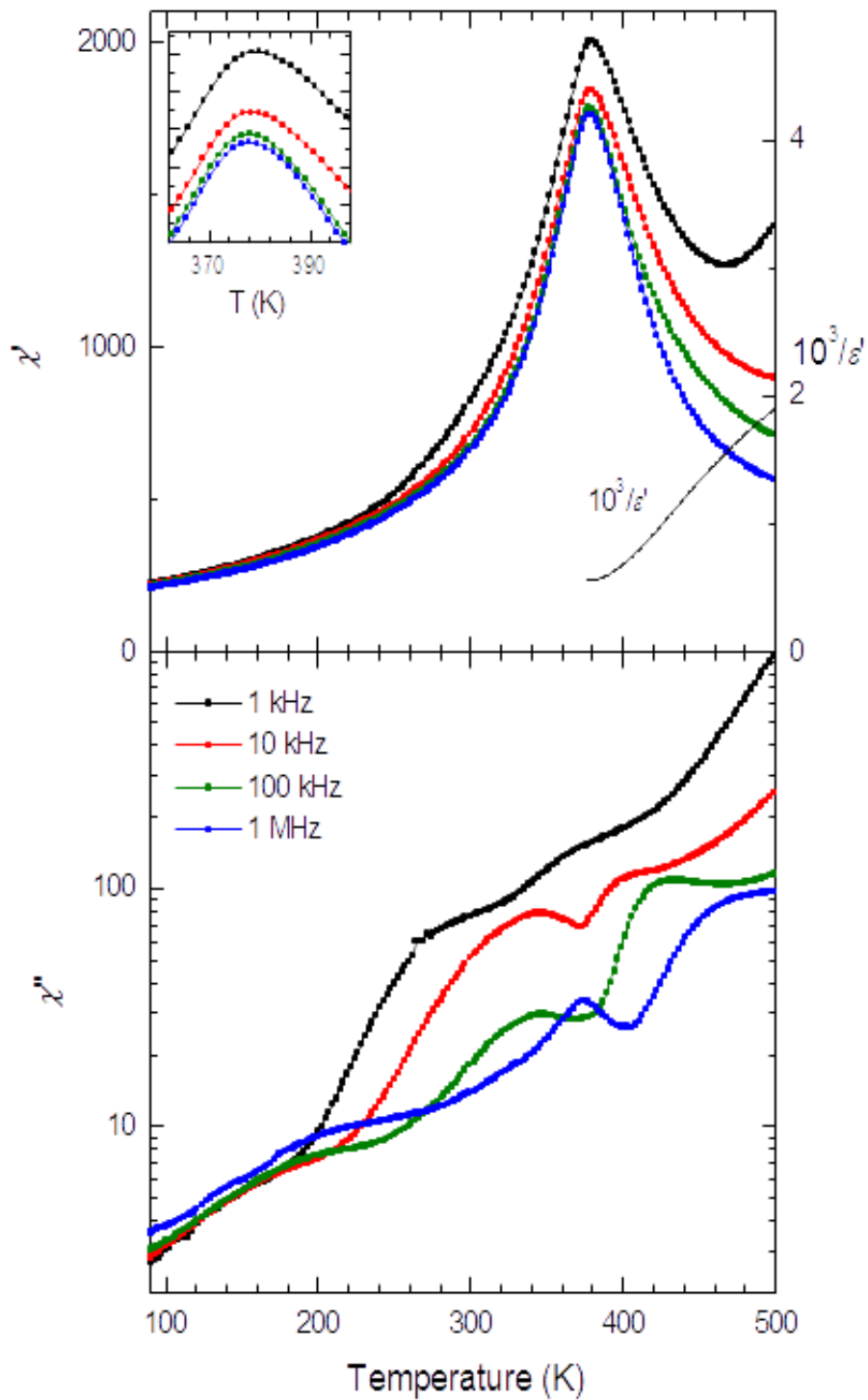
Badania wykonane za pomocą rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (XRD) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) potwierdziły dobrą jakość otrzymanych ceramiek PFN i PFT.



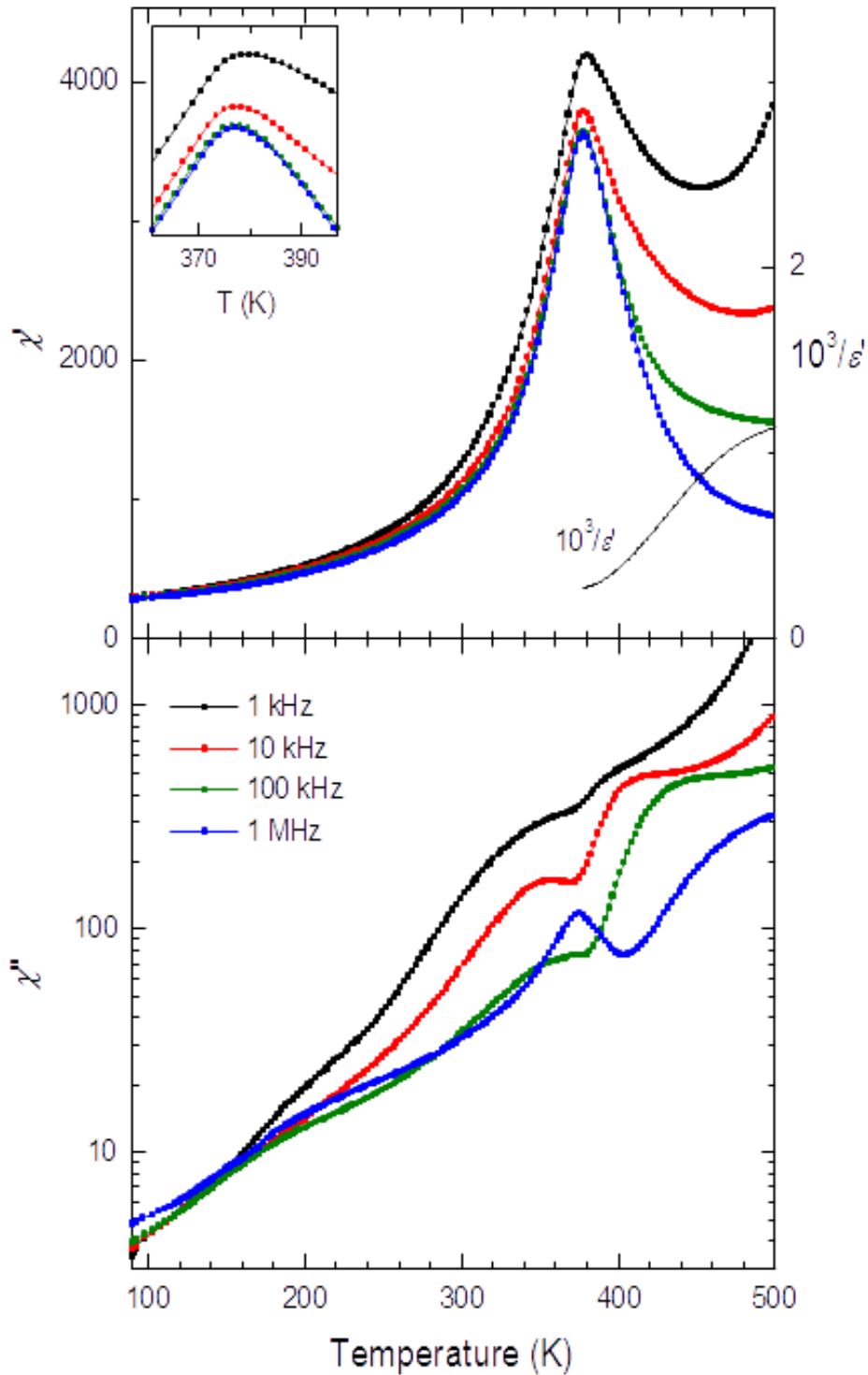
Rys. 21. Zdjęcia SEM dla powierzchni złamanej ceramiki $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (A) i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (B) wykonane metodą obrazowania elektronów wtórnych (SE).

3.1.2. Badania dielektryczne

Na rysunkach 22 i 23 przedstawiono zależności temperaturowe części rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności elektrycznej uzyskane w procesie chłodzenia, dla ceramiki $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ syntezowanej w dwóch różnych temperaturach: 1000°C i 1050°C . W temperaturze powyżej 300 K i w szczególności dla niskich częstotliwości obserwuje się wzrost części rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności elektrycznej. Te osobliwości sprzężone są z efektem kondensatora dwuwarstwowego, powstającego wskutek wzrostu przewodnictwa elektrycznego próbek (TLC- z j.ang. *two-layer-capacitor*) [182, 183]. Dla ceramiki o mniejszej gęstości, spiekanej w 1000°C wpływ TLC do elektrycznej podatności jest mniejszy. W następstwie czego dostrzega się mniejsze zakłócenia tych zależności. Dodatek w postaci wstawki w lewym górnym rogu na rysunku 22 pokazuje, że zależność temperaturowa podatności elektrycznej $\chi'(T)$ wykazuje maksimum w $T=378$ K. Widać wyraźnie, że jest ona niezależna od częstotliwości. Jest to dowodem na rozmyte przejście fazowe z ferroelektrycznej fazy tetragonalnej do paraelektrycznej fazy regularnej (T-C). Dla ceramiki o większej gęstości spiekanej w wyższej temperaturze obserwuje się analogiczne niezależne maksimum $\chi'(T)$ w tej samej temperaturze (wstawka na rysunku 22). Ponadto zaobserwowano zależne od częstotliwości maksimum $\chi''(T)$. Dowodem na to jest nieznaczne przesunięcie T_m w kierunku wyższych temperatur. Obserwowane tylko dla niższych częstotliwości (1 i 10 kHz). Jest ono również rezultatem efektu TLC. Co więcej w przypadku tej ceramiki wartość podatności elektrycznej jest około dwukrotnie większa od tej spiekanej w niższej temperaturze. Tak dla jednej, jak i dla drugiej ceramiki zależności temperaturowe części rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności elektrycznej nie dowodzą faktu występowania drugiego strukturalnego przejścia fazowego: z ferroelektrycznej jednoskośnej fazy do tetragonalnej (M-T)



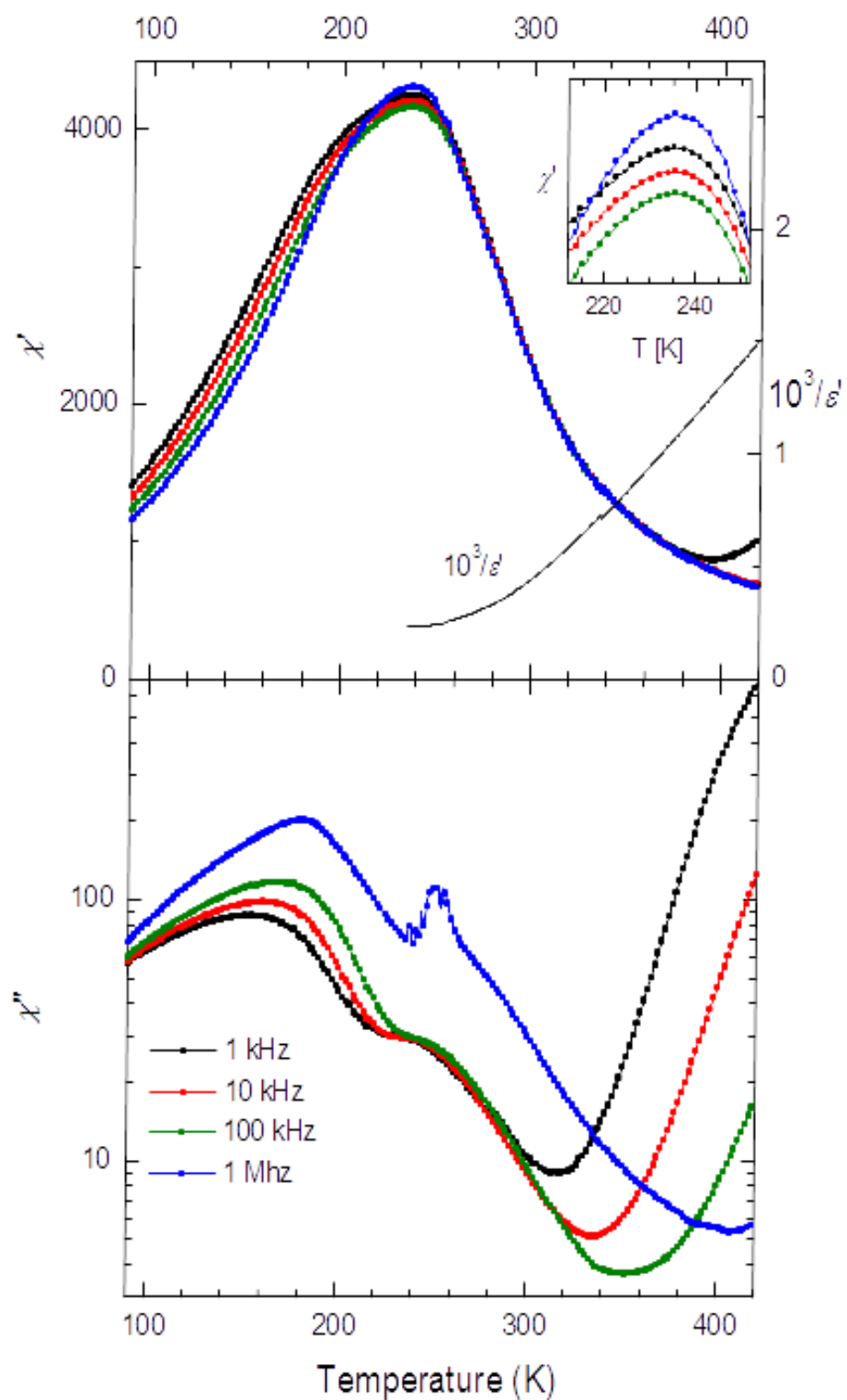
Rys. 22. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i części urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiki $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ syntezowanej w 1000°C , w trakcie chłodzenia.



Rys. 23. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i części urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiki $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ syntezowanej w 1050°C , w trakcie chłodzenia.

Na rysunku 24 pokazano zależności temperaturowe części rzeczywistej χ' i części urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiki $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ syntezowanej w 1050°C . Pomiary przeprowadzono w cyklu chłodzenia. Spostrzeżono dwie anomalie dotyczące zależności χ' (T). Pierwsza z nich znajduje się w temperaturze $T_m \approx 235\text{K}$ i charakteryzuje się rozmytym maksimum. Jest niezależna od częstotliwości i powiązana z występowaniem strukturalnego przejścia fazowego z ferroelektrycznej fazy tetragonalnej do paraelektrycznej fazy regularnej (T-C). Natomiast druga widoczna w postaci szerokiego wybrzuszenia występuje w temperaturze blisko 200 K. Jest związana z drugim strukturalnym przejściem fazowym z ferroelektrycznej fazy jednoskośnej do ferroelektrycznej tetragonalnej (M-T). Oprócz tego poniżej 200 K obserwuje się dość dużą dyspersję podatności elektrycznej. W przypadku zależności χ'' (T) stwierdzono występowanie tego samego ciągu przejść fazowych. Pierwsze z przejść T-C widoczne maksimum w temperaturze 253 K, niezależne od częstotliwości. A drugie M-T blisko 175 K, zależne od częstotliwości.

Co więcej ceramika PFT wykazuje mniejszą przewodność elektryczną niż ceramika PFN. Wskazują na to ich zależności temperaturowe części urojonej χ'' w temperaturach znacznie wyższych od temperatury Curie. Powyżej której przewodnictwo elektryczne jest decydującym generatorem strat dielektrycznych. Jest to zgodne z powszechną regułą występującą w tantalowych odpowiednikach niobianów o wzorze $\text{Pb}(\text{B}',\text{B}'')\text{O}_3$ [184].

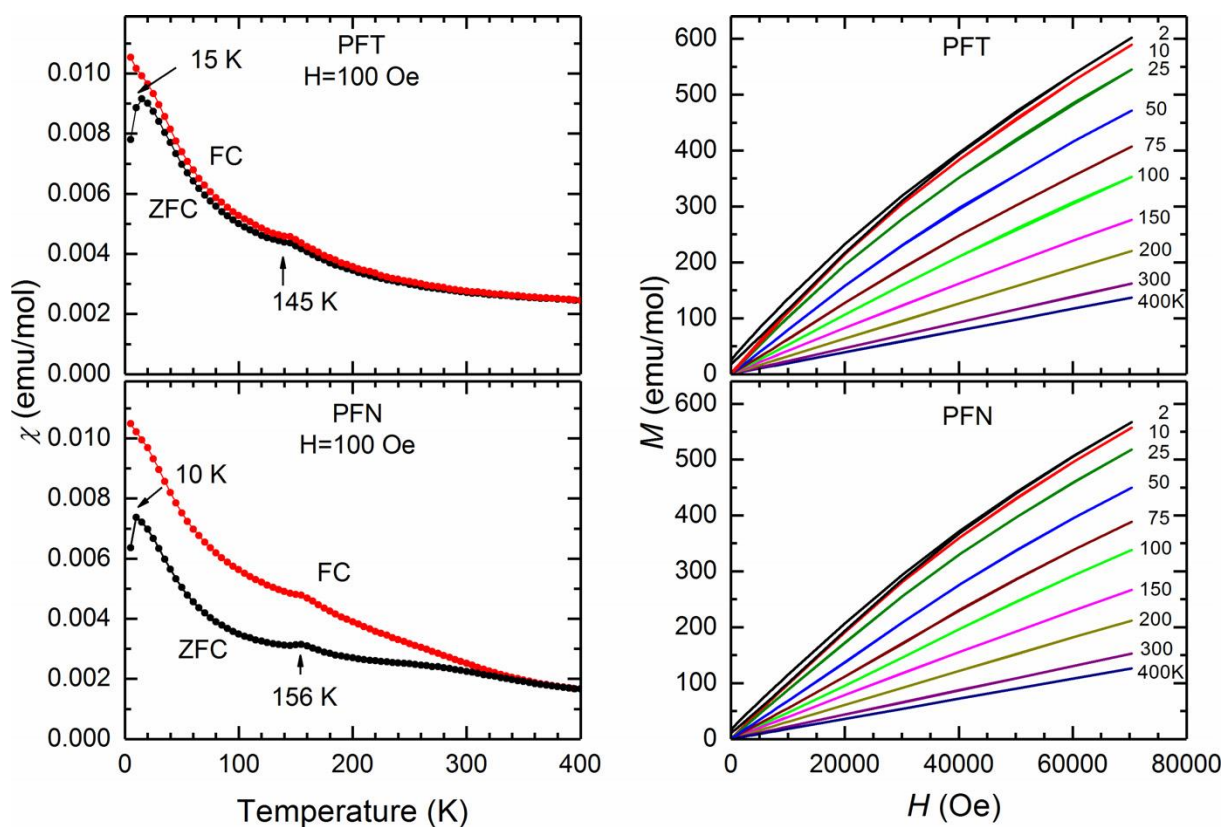


Rys. 24. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i części urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiki $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ syntezowanej w 1050°C , w trakcie chłodzenia.

3.1.3. Badania magnetyczne

Na rysunku 25 przedstawiono temperaturowe zależności podatności magnetycznej χ dla ceramiek $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$. Pomiary przeprowadzono podczas chłodzenia w polu zerowym (ZFC) i w obecności zewnętrznego pola magnetycznego (FC). Obie ceramiki wykazują niemal jednakowe magnetyczne podsystemy. Wyraźnie widać dwie specyficzne anomalie. W przypadku PFN pierwsza z nich pojawia się w około 10 K, natomiast przy około 15 K widać ją dla PFT. W cyklu chłodzenia polem (FC) anomalia postrzegana jest jako wypukłość zależności χ (T), zaś w cyklu chłodzenia polem zerowym (ZFC) jako maksimum tej zależności. Jest to dowodem na występowanie stanu szkła spinowego [113, 114, 115]. Druga szeroka anomalia χ (T) rozpoznawalna jest dla PFN w temperaturze Neela $T_N = 156$ K, natomiast dla PFT w $T_N = 145$ K. Potwierdza występowanie magnetycznego przejścia fazowego z fazy antyferromagnetycznej do fazy paramagnetycznej (AFM-PM) [116, 128].

Rysunek 25 opisuje również korelację między namagnesowaniem a polem magnetycznym $M(H)$ dla obu rozpatrywanych ceramiek. Eksperyment wykonano w zakresie temperatur 2-400 K. Można zauważyć zarówno w przypadku PFN, jak i PFT podobną zmianę przebiegu funkcji namagnesowania od natężenia pola magnetycznego $M(H)$. Od charakteru wyraźnie liniowego w fazie paramagnetycznej powyżej 145 K (dla PFT) i 156 K (dla PFN), poprzez nieco nieliniowy w fazie antyferromagnetycznej w granicach temperatur 15 K-145 K (dla PFT) i 10 K-156 K (dla PFN), aż do mocno nieliniowego charakteru zależności $M(H)$ w stanie szkła spinowego poniżej temperatur 15 K (dla PFT) i 10 K (dla PFN).



Rys. 25. Zależności temperaturowe podatności magnetycznej χ (T) w cyklu FC i ZFC oraz zależności pola magnetycznego od namagnesowania M (H) dla ceramiki $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$.

3.1.4. Podsumowanie podrozdziału

Prekursory polimerowe zostały otrzymane w wyniku nietypowej ścieżki chemicznej, opartej na zmodyfikowanej metodzie zol-żelowej (Pechini). W rezultacie ich pomyślnego zastosowania w docelowej syntezie uzyskano ceramiki $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN) i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT). W podobny sposób odznaczające się dobrą jakością i właściwą strukturą typu perowskitu. Zostało to potwierdzone poprzez dwie metody charakteryzacji: dyfrakcję rentgenowską (XRD) i skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Analiza wykonana przy ich użyciu wykazała, że rozważane ceramiki cechują się zaledwie śladowymi ilościami niepożądanych faz wtórnych oraz niemal jednorodnym rozkładem pierwiastków. Jednakowoż różnią się one między sobą zarówno rozmiarem ziaren, jak i ich uporządkowaniem.

Wykonane badania dielektryczne potwierdziły właściwy porządek przemian fazowych w obu poddawanych analizie ceramikach. W ceramice PFN badania te dowiodły obecności jednego, a w PFT dwóch strukturalnych przemian fazowych. Dokładnie w temperaturze 378K

pojawia się jedno niezależne od częstotliwości maksimum χ' (T), jeżeli chodzi o PFN. Właśnie ono związane jest z rozmytym ferroelektrycznym przejściem fazowym T-C. Natomiast w kwestii ceramiki PFT widoczne zależności χ' (T) odpowiadają dwóm rozmytym ferroelektrycznym przejściom fazowym T-C w temperaturze 235 K i M-T w temperaturze około 200 K.

Badania magnetyczne udowadniają występowanie podobnej kolejności dwóch magnetycznych przemian fazowych w przypadku rozpatrywanych ceramiek. W obu materiałach pojawia się sekwencja zmian uporządkowania magnetycznego: od stanu szkła spinowego do stanu antyferromagnetycznego, a następnie do stanu paramagnetycznego.

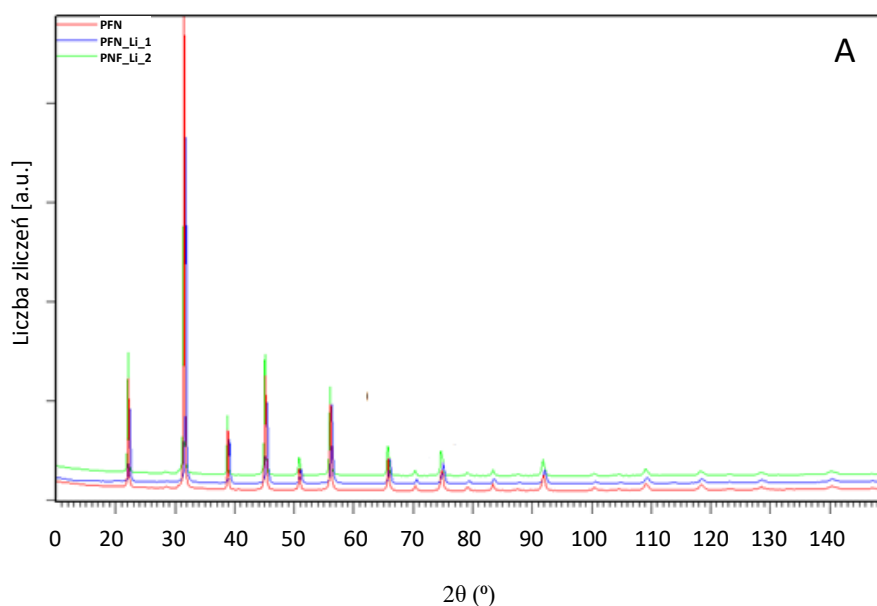
3.2. Badania monokryształów PFN i PFT

3.2.1. Charakteryzacja otrzymanych kryształów PFN, PFNLi1, PFNLi2 i PFT

Metodą hodowli z wysokotemperaturowych roztworów otrzymano monokryształy o strukturze perowskitu. Czysty $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ oraz domieszkowany litem PFN: Li 1% i PFN: Li 2% a ponadto niedomieszkowany $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$.

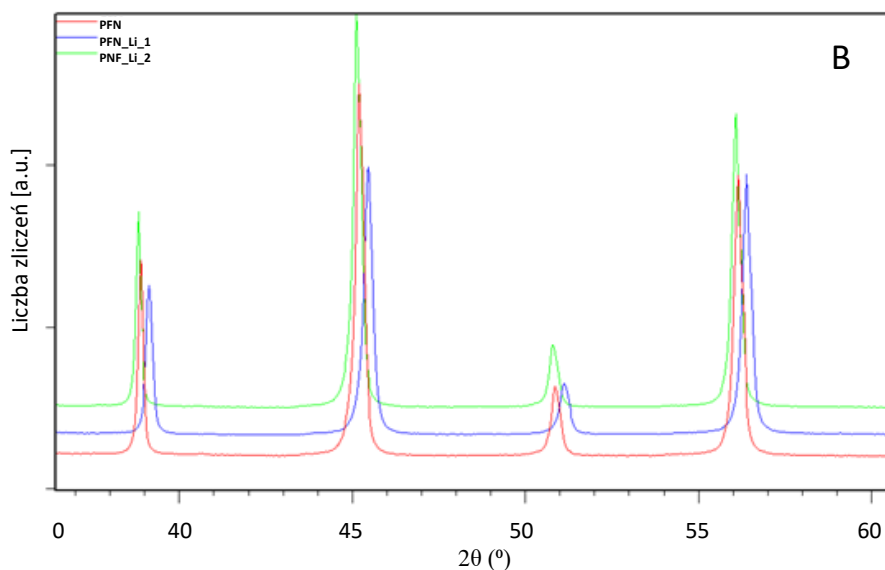
Analiza struktury krystalicznej

Rentgenowskie badania strukturalne przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Wykresy przedstawiono na rysunkach 26 (A), 26 (B) i 27. Otrzymane rentgenowskie widma badanych materiałów są charakterystyczne dla symetrii tych materiałów w temperaturze pokojowej.

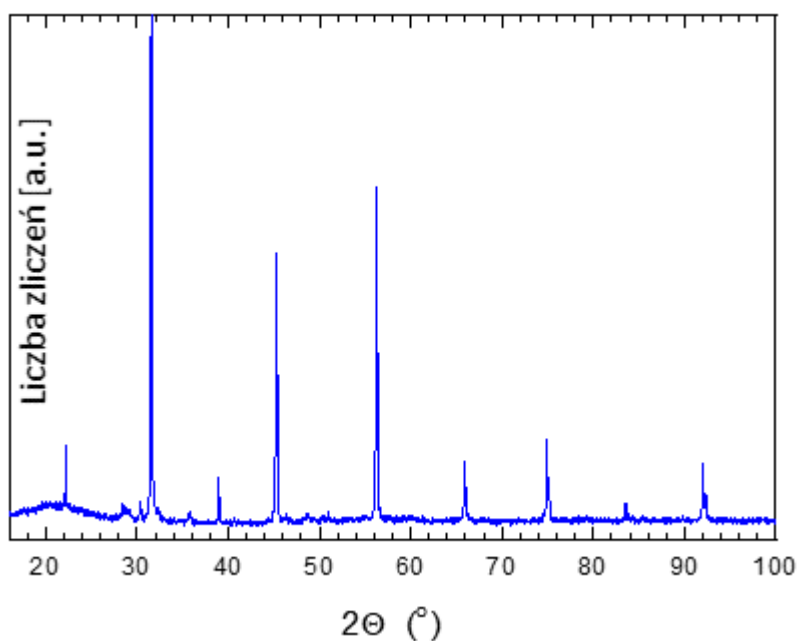


Rys. 26 (A) Dyfraktogramy rentgenowskie monokryształów PFN , PFN: Li 1%, PFN: Li 2% w temperaturze pokojowej (cały zakres pomiarowy).

Dyfraktogramy dla kryształów PFN wskazują na obecność pików składających się z refleksów typowych jedynie dla struktury perowskitowej.



Rys.26 (B) Dyfraktogramy rentgenowskie monokryształów PFN , PFN: Li 1%, PFN: Li 2% w temperaturze pokojowej (wybrany zakres pomiarowy).

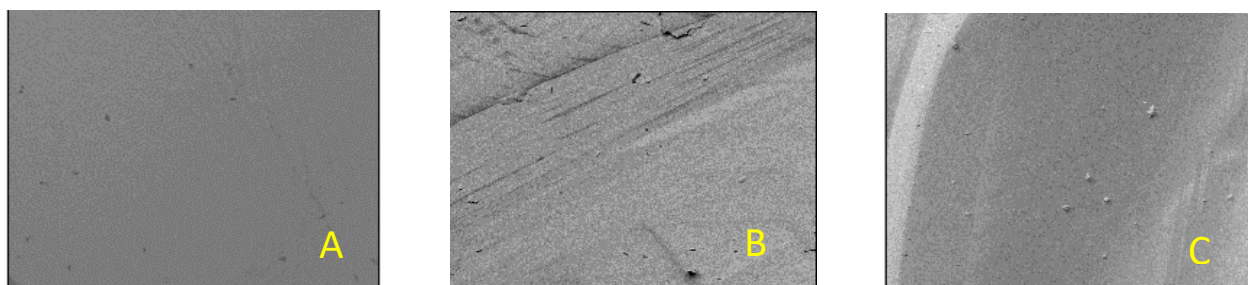


Rys.27. Dyfraktogram rentgenowski monokryształów $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ w temperaturze pokojowej.

Powyższy dyfraktogram pokazuje wyraźnie, że piki dla kryształu PFT zawierają odbicia charakterystyczne tylko dla struktury typu perowkitu o symetrii regularnej ($a = 4,0063(1) \text{ \AA}$) [zgodnie z pracą 116]. Kryształ jest homogeniczny, bez wydzielenia faz wtórnych.

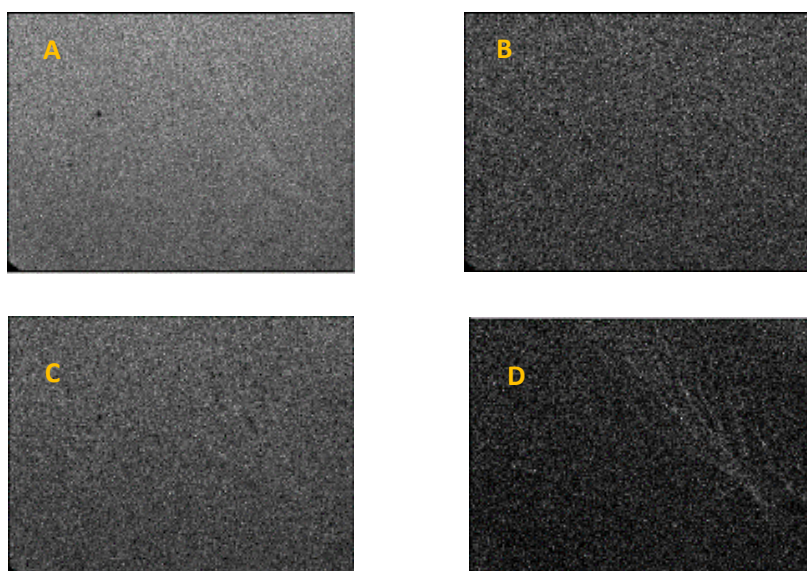
Analiza morfologii i składu chemicznego

Rysunek 28 prezentuje zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego odnoszące się do morfologii powierzchni kryształów $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (A) oraz domieszkowanych litem 1% (B) i 2% (C). Domieszkowanie kryształów PFN nie wpłynęło na jakość powierzchni otrzymanych materiałów.

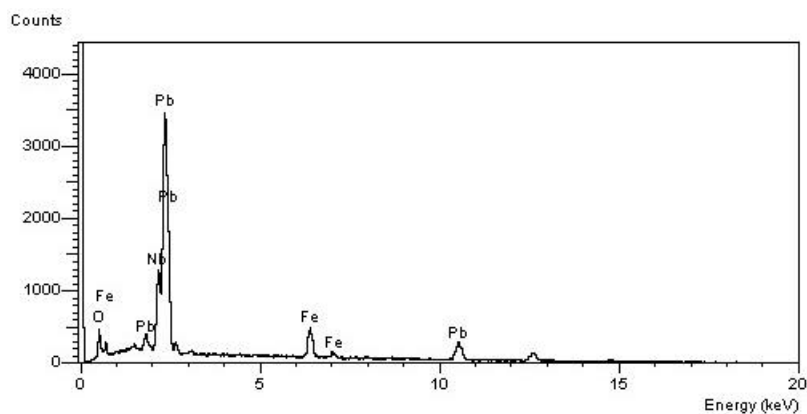


Rys.28. Obrazy SEM dotyczące morfologii powierzchni kryształów $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (A), ·PFN: 1% (B) i PFN: Li 2% (C).

Rysunek 29 przedstawia rozkład pierwiastków uzyskany metodą BSE (z ang. *backscattered electron* - elektron wstecznie rozproszony) przy wykorzystaniu detektora EDS dla obszarów o wymiarach 1,5x1 mm. Najjaśniejszy obraz uzyskano dla ołowiu (A) pierwiastka o największej liczbie atomowej, najciemniejszy dla najlżejszego tlenu (D).



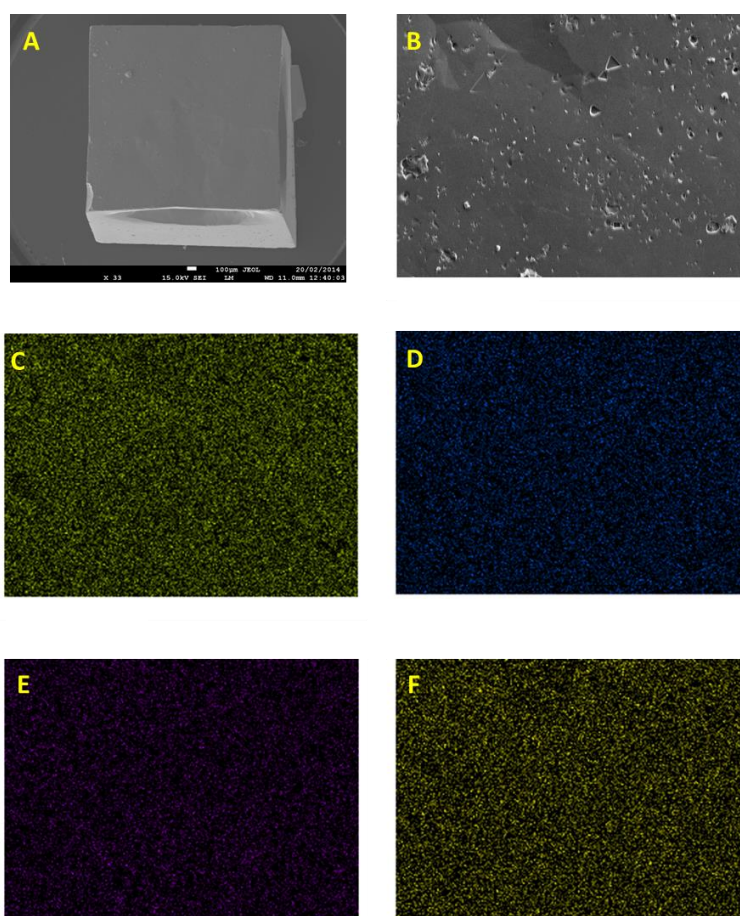
Rys. 29 Zdjęcia SEM: rozkład pierwiastków: Pb (A), Fe (B), Nb (C), O (D) w $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$.



Rys. 30. Widmo EDS dla analizowanej powierzchni kryształu PFN.

W widmie EDS nie obserwuje się dodatkowych linii, co wskazuje na właściwy skład badanego kryształu (Rysunek 30).

Rysunek 31 pokazuje morfologię powierzchni kryształu uzyskaną metodą SE (A) i (B). Analizę rozkładu pierwiastków przeprowadzono dla odpowiednich obszarów o wymiarach 60x50 μm . Widać, że kryształ posiada homogeniczny rozkład pierwiastków.



Rys. 31. Zdjęcia SEM morfologia powierzchni (A) i (B) oraz rozkład pierwiastków: Pb (C), Fe (D), Ta (E), O (F) w $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ [116].

Procentowa zawartość pierwiastków w kryształach o nominalnym składzie $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ zawiera Tabela 5. Wyniki te potwierdzają wysoką jakość analizowanych materiałów.

Tabela 5. Wyniki analizy składu atomowego [%] wykonane techniką EDS dla PFN i PFT.

Kryształ	Skład chemiczny [at.%]			
	Pb	Fe	Nb	Ta
PFN	98,42	44,75	55,25	–
PFT	96,54	49,99	–	50,01

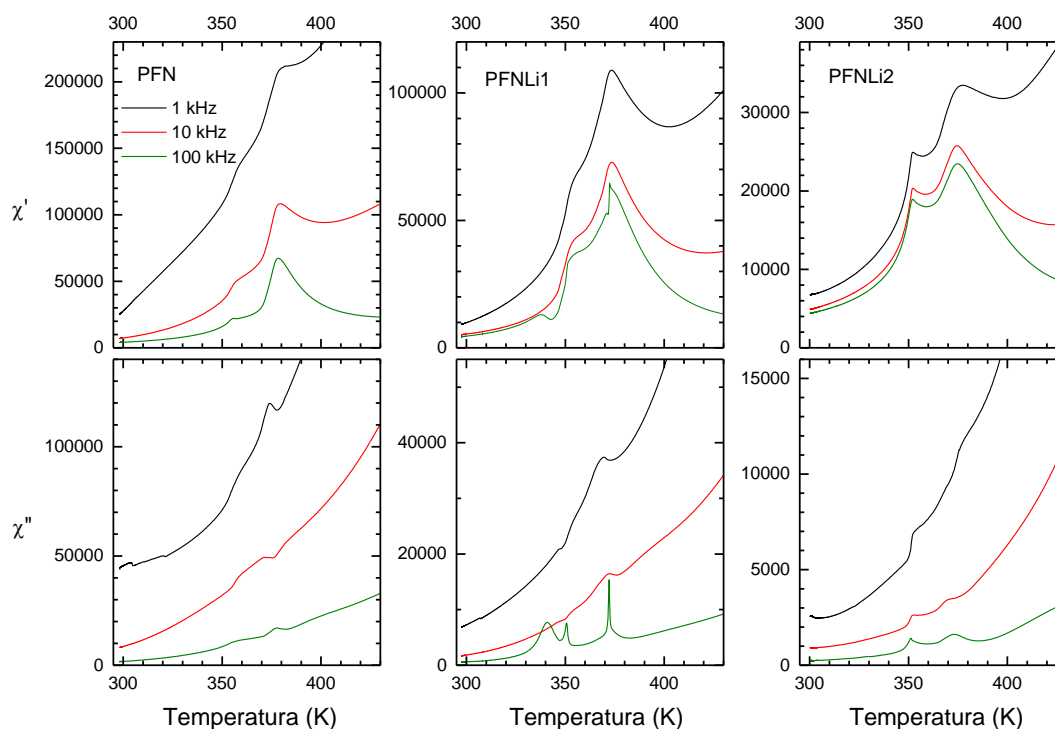
Analiza rentgenowska i mikroskopowa potwierdziły dobrą jakość badanych kryształów: $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ i $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$.

Z uwagi na liczbę atomową litu $Z=3$ oraz niewielkie wartości domieszki (1% i 2%) nie była możliwa analiza składu kryształów PFN:Li wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy. Dokładność detektora EDS umożliwia analizę pierwiastków o liczbie atomowej $Z > 3$ oraz o zawartości procentowej at.% $> 2\%$. Zaobserwowane zmiany właściwości dielektrycznych świadczą o wbudowanych atomach litu do struktury kryształów PFN. Zostały one przedstawione w podrozdziale 3.2.2.

3.2.2. Badania dielektryczne

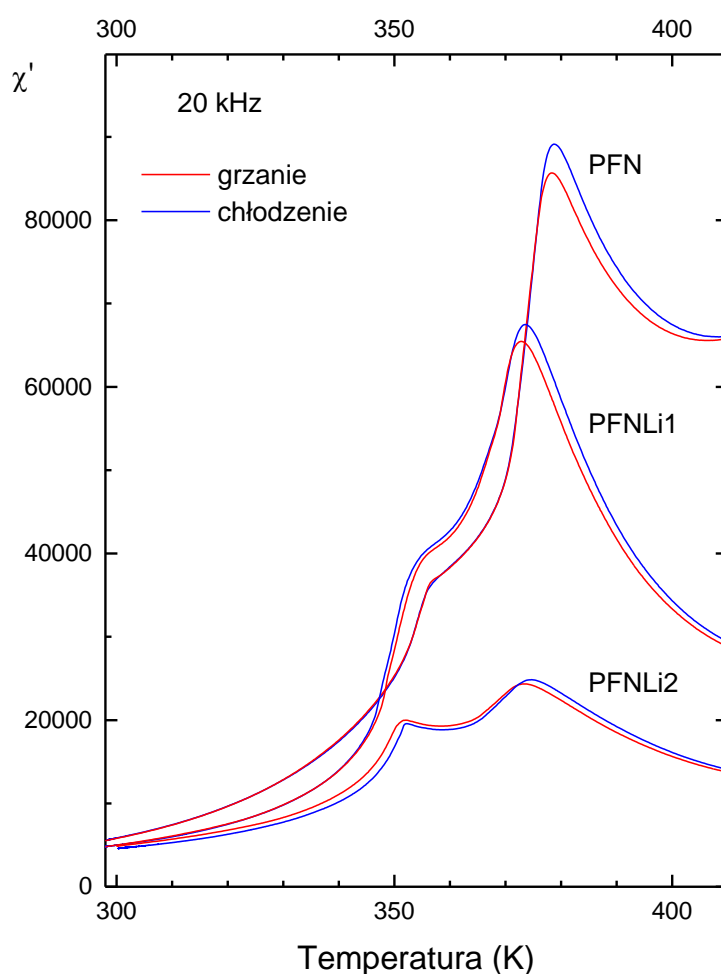
Na rysunku 32 przedstawiono zależności temperaturowe części rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności elektrycznej dla kryształów $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN) czystych i domieszkowanych litem. Kryształy oznaczone jako PFN_{Li1} odpowiadają kryształom PFN domieszkowanym 1% litu. Natomiast te oznaczone jako PFN_{Li2} są domieszkowane 2% litu. Pomiarzy zostały wykonane podczas chłodzenia dla częstotliwości 1kHz, 10kHz i 100 kHz. Przy wyższych częstotliwościach widać, że zależności $\chi'(T)$ i $\chi''(T)$ ulegają obniżeniu. Wartości podatności elektrycznych dla domieszkowanych kryształów są znacznie mniejsze w porównaniu do niedomieszkowanego PFN. Jest to spowodowane zmniejszeniem udziału

przewodnictwa elektrycznego oraz redukcją strat wynikającą z podstawienia litu [185, 186]. Dzięki temu bardziej są dostrzegalne anomalie, które odpowiadają strukturalnym przejściom fazowym. Dla czystego PFN-u zależność temperaturowa podatności elektrycznej $\chi'(T)$ wykazuje maksimum w $T=378\text{K}$. Jest niezależna od częstotliwości. Jest potwierdzeniem na rozmyte przejście fazowe z ferroelektrycznej fazy tetragonalnej do paraelektrycznej fazy regularnej (T-C). Dla kryształów PFNLi1 oraz PFNLi2 spostrzega się analogiczne niezależne od częstotliwości maksima $\chi'(T)$, w około 372 K dla PFNLi1 i w 375 K dla PFNLi2. Wskazuje to, że ze wzrostem zawartości litu maksimum $\chi'(T)$ maleje i nieznacznie przesuwają się w kierunku wyższych temperatur. W pobliżu temperatury 355 K dla wszystkich badanych materiałów widoczne są pewne anomalie, które obserwuje się jako wybrzuszenie części rzeczywistej χ' podatności elektrycznej w przypadku PFN i PFNLi1 i jako wyraźne niezależne od częstotliwości lokalne maksimum dla PFNLi2. Zdecydowanie anomalie te dowodzą występowania drugiej przemiany fazowej z jednoskośnej ferroelektrycznej fazy do tetragonalnej fazy ferroelektrycznej (M-T). Zależności temperaturowe części urojonej $\chi''(T)$ wykazują dwie anomalie związane z tymi przemianami fazowymi, co także potwierdza tę sekwencję przemian fazowych M-T i T-C.



Rys.32. Zależności temperaturowe części rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności elektrycznej dla monokryształów PFN, PFNLi1 i PFNLi2.

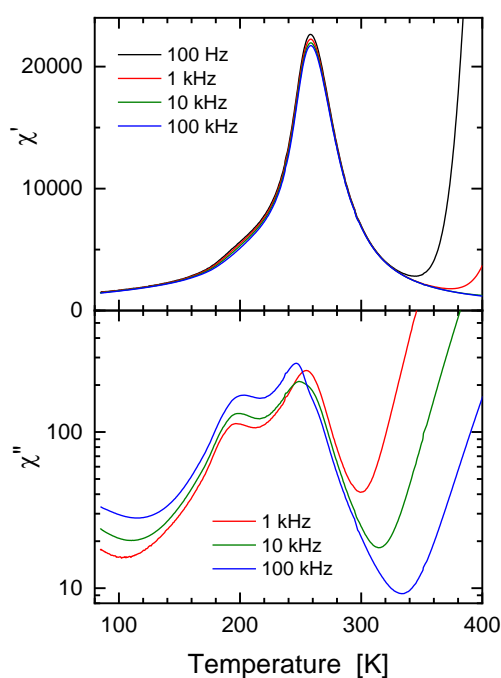
Rysunek 33 przedstawia wykresy zależności temperaturowej części rzeczywistej $\chi'(T)$ podatności elektrycznej dla monokryształów PFN, PFNLi1 i PFNLi2. Pomiary podatności elektrycznej przeprowadzono w cyklu grzania i chłodzenia, przy częstotliwości 20 kHz. Na poniższych wykresach widać niewielką histerezę temperaturową strukturalnych przemian fazowych M-T oraz T-C. Wraz ze wzrostem zawartości litu piki stają się coraz mniejsze. Wartości podatności elektrycznej ulegają obniżeniu, co jest szczególnie zauważalne pomiędzy PFNLi1 a PFNLi2, co oznacza zmniejszony udział przewodnictwa w tych materiałach.



Rys.33. Zależności temperaturowe części rzeczywistej $\chi'(T)$ podatności elektrycznej dla monokryształów PFN, PFNLi1 i PFNLi2, w cyklu grzania i chłodzenia.

Na rysunku 34 zobrazowano zależności temperaturowe części rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności elektrycznej dla kryształów $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$, zmierzone w czasie chłodzenia w granicach częstotliwości od 100 Hz do 1MHz. W przypadku najwyższej częstotliwości nie

przedstawiono tych zależności, ale je pominięto z powodu obecnych zakłóceń. W niższych częstotliwościach zależności te ujawniają standardowe dla ferroelektryków rozmyte przemiany fazowe [187]. W temperaturze $T_m = 256$ K występuje maksimum niezależne od częstotliwości i jest ono związane z przejściem fazowym T-C. Identyczne zjawisko odkryto dla ceramiki PFT otrzymanej z proszków w wyniku reakcji mechanoaktywacji [188]. Dlatego też można stwierdzić, że główna przemiana fazowa (T-C) nie wykazuje natury charakterystycznej dla relaksora. Poniżej temperatury $T_m = 256$ K nie występuje dyspersja dielektryczna. W pobliżu temperatury 200 K dostrzegalne jest wybrzuszenie $\chi'(T)$ i lokalne maksimum $\chi''(T)$. Zdecydowanie dowodzi to obecności drugiego przejścia fazowego M-T.

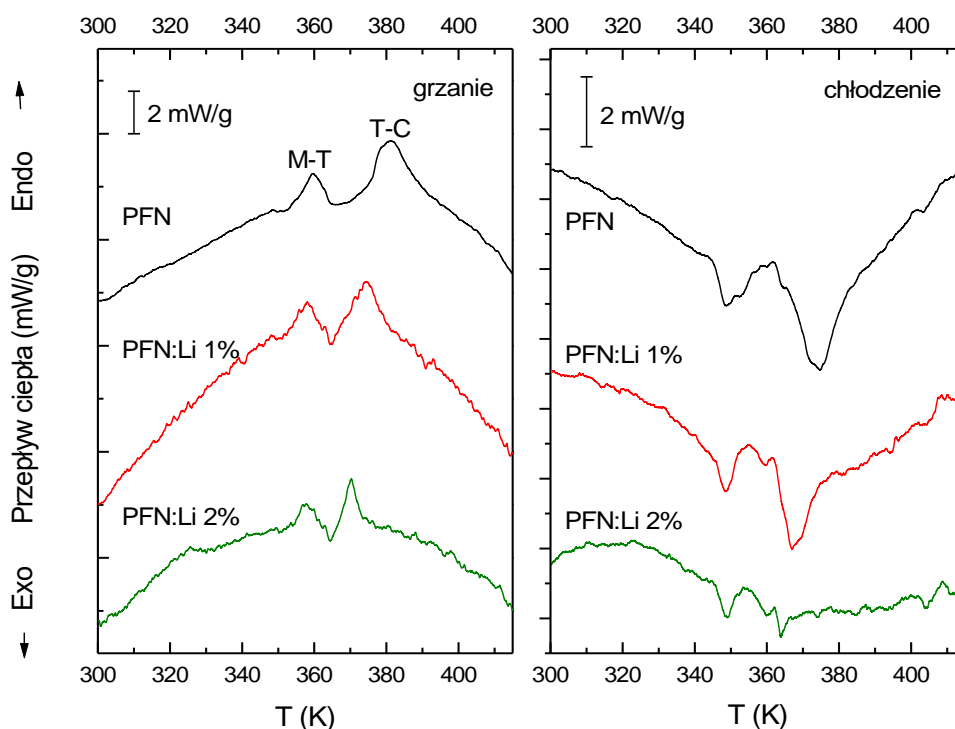


Rys. 34. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności elektrycznej dla monokryształu $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$.

3.2.3. Badania kalorymetryczne

Poniższy rysunek 35 przedstawia krzywe DSC dla monokryształów PFN, PFN: Li 1% i PFN: Li 2%. Dotyczą one temperaturowych zależności przepływu ciepła. Zostały zmierzone dla wszystkich próbek w procesie grzania i chłodzenia z prędkością 20 K/min. Można zauważyć, że zarówno w grzaniu, jak i w chłodzeniu widoczne są po dwa piki DSC dla każdej badanej próbki. Odpowiadają one dwóm strukturalnym przemianom fazowym.

Większe odpowiadają przemianom z ferroelektrycznej fazy tetragonalnej do paraelektrycznej fazy regularnej (T-C). Widać, że wraz ze wzrostem zawartości litu przesuwają się w stronę niższych temperatur. Mniejsze natomiast związane są z przejściem z jednoskośnej fazy ferroelektrycznej do tetragonalnej fazy ferroelektrycznej (M-T) wraz ze wzrostem koncentracji litu przesuwają się nieznacznie w kierunku wyższych temperatur. Podsumowując zależności temperaturowe przemian fazowych otrzymane dzięki różnicowej kalorymetrii skaningowej mają podobny charakter do tych uzyskanych w badaniach dielektrycznych. Udowadniają występowanie dwóch typowych przemian fazowych obecnych w tych materiałach.



Rys. 35. Temperaturowe zależności przepływu ciepła (DSC) dla monokryształów PFN w grzaniu i chłodzeniu.

Tabela 6. Temperatury (T) i zmiany entalpii (ΔH) przemian z fazy regularnej do tetragonalnej (C-T) i z tetragonalnej do jednoskośnej (T-M) kryształów PFN czystych i domieszkowanych litem wyznaczonych dla procesu chłodzenia z prędkością 20 K/min.

Materiał	Przemiana C - T		Przemiana T - M	
	T (K)	ΔH (J/g)	T (K)	ΔH (J/g)
PFN	374,7	0,098	348,7	0,029
PFN:Li 1%	367,0	0,059	348,5	0,019
PFN:Li 2%	363,8	0,017	349,0	0,012

Wyniki badań termicznych z DSC zamieszczonych w powyższej tabeli potwierdzają występowanie dwóch przemian fazowych w badanych monokryształach PFN.

3.2.4. Podsumowanie podrozdziału

Dobrej jakości kryształy PFN, PFN:Li oraz PFT otrzymano z sukcesem z wykorzystaniem metody flux. Zostało to potwierdzone badaniami przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej. Warto dodać, że badania dielektryczne oraz kalorymetryczne kryształów potwierdziły obecność dwóch przemian strukturalnych w przeciwieństwie do ceramik, w których badaniach dielektrycznych obserwuje się tylko jedną. Obserwowalne rozmyte przejścia fazowe nie wykazują natury relaksorowej. Ponadto wprowadzenie do sieci krystalicznej litu znacząco zmniejsza przewodnictwo elektryczne, co jest bardzo istotne dla potencjalnych zastosowań tych multiferroicznych materiałów.

3.3. Badania ceramik ALN i ATN otrzymanych z prekursorów polimerowych

3.3.1. Charakteryzacja otrzymanych ceramik ALN i ATN

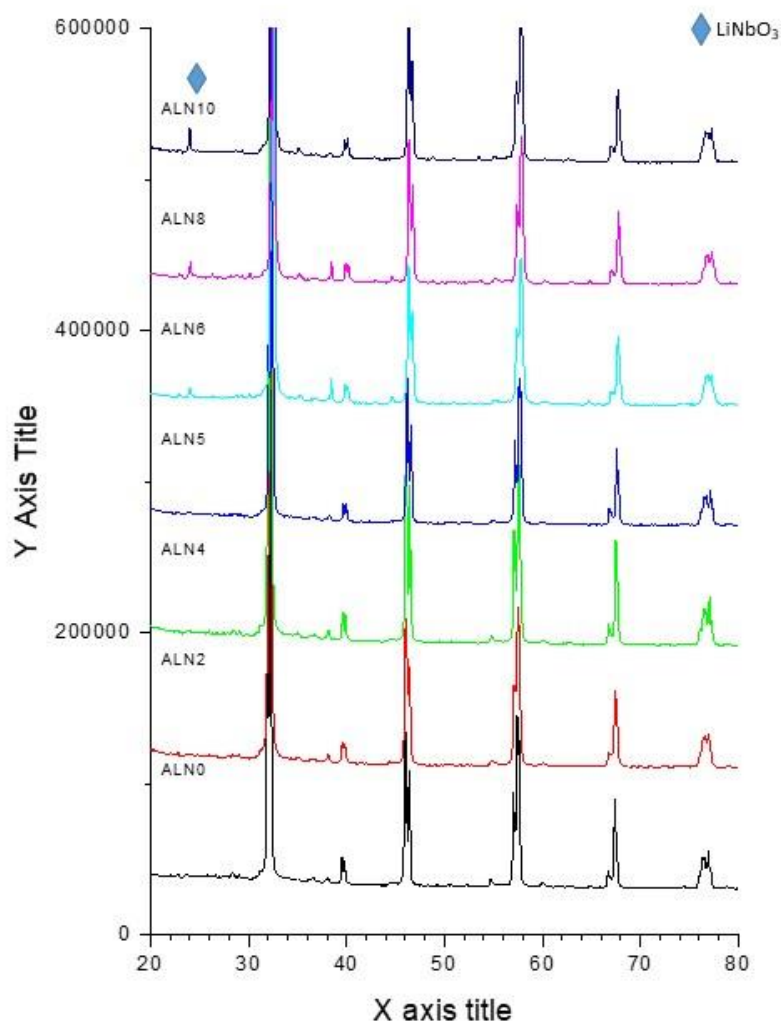
Zsyntezowano dobrej jakości bezołowiowe ceramiki $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ dla następujących molowych udziałów procentowych litu: $x = 0; 0,02; 0,04, 0,05; 0,06; 0,08; 0,1$ oraz $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ dla molowych udziałów procentowych tantalu: $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$, przy zastosowaniu cytrynianowych prekursorów polimerowych. Odpowiednio z zawartością litu oznaczono je jako ALN0, ALN2, ALN4, ALN5, ALN6, ALN8 i ALN10. Natomiast w przypadku zawartości tantalu oznaczono je jako ATN10, ATN20, ATN30, ATN40 i ATN50. Należy zaznaczyć, że otrzymywanie roztworów stałych na bazie niobianu srebra wiąże się z dużymi trudnościami technologicznymi związanymi głównie z wytrąceniami srebra oraz łatwą ucieczką litu.

Dyfraktogramy badanych próbek ALN i ATN są zgodne z kartami ICDD PDF.

Analiza struktury krystalicznej

Strukturę krystaliczną prekursorów polimerowych zbadano techniką dyfrakcji rentgenowskiej i przedstawiono na poniższym rysunku 36. Proszki prekursorów ALN0, ALN2, ALN4, ALN5, ALN6, ALN8 i ALN10 poddano procesowi kalcynacji w temperaturze 500 i 900°C. W wyniku wyprażania w wyższej temperaturze otrzymano jednofazowe prekursory o strukturze typu perowskitu. Jedynie dla ALN6, 8 i 10 widoczna jest niewielka ilość fazy LiNbO_3 , powstałej podczas procesu kalcynacji.

Z otrzymanych prekursorów o strukturze typu perowskitu uzyskano dobrej jakości jasnobrązowe ceramiki, o niewielkiej porowatości i o gęstości około 92% wartości teoretycznej [152]. Badania XRD przeprowadzono w temperaturze pokojowej stosując promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ i przedstawiono na poniższym rysunku 37.

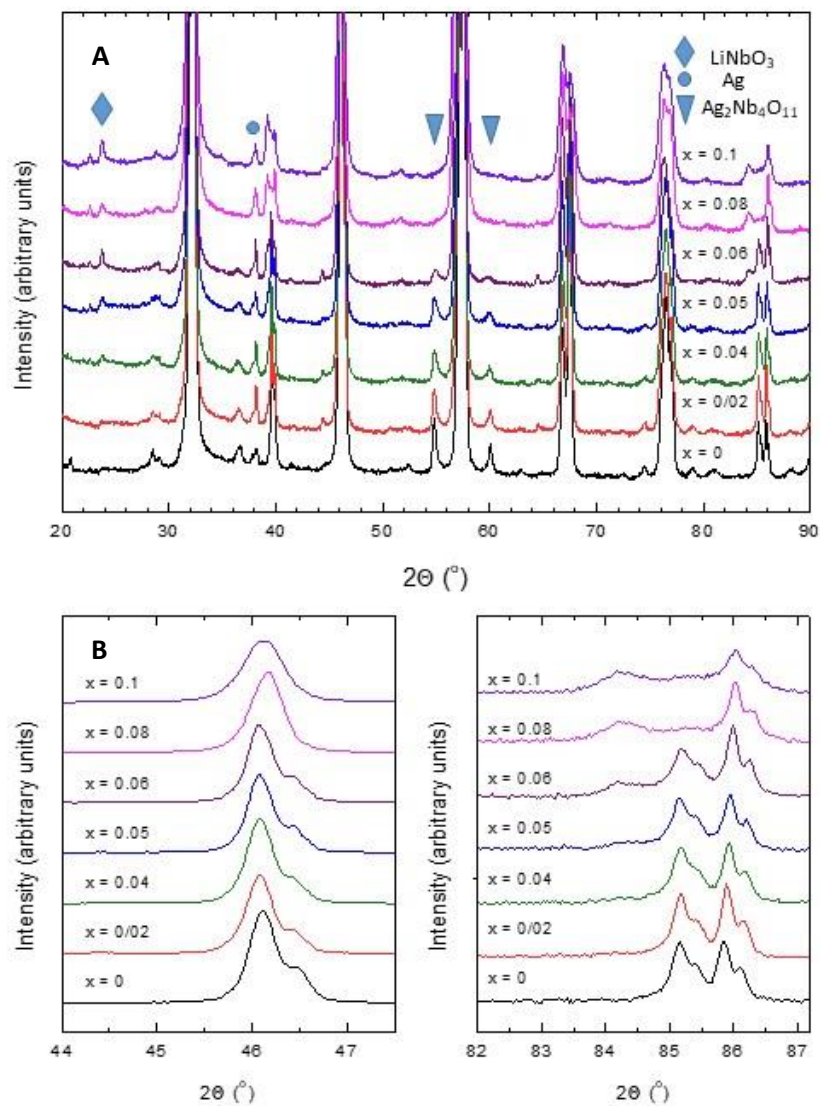


Rys. 36. Dyfraktogramy dla cytrynianowych prekursorów polimerowych ALN0, ALN2, ALN4, ALN5, ALN6, ALN8 i ALN10 poddanych procesowi kalcynacji w temp. 900°C.

Rysunek 37 (A) ukazuje, że otrzymane ceramiki są jednofazowe, główne linie pochodzą od fazy perowskitowej. W ceramikach dla $x \leq 0,06$ można jednak zauważyć śladowe ilości wytrąceń wtórnej fazy $Ag_2Nb_4O_{11}$, której intensywność znacznie maleje wraz ze wzrostem zawartości litu. Natomiast w ceramikach dla $x \geq 0,04$ widoczne są linie fazy wtórnej zidentyfikowanej jako $LiNbO_3$. Intensywność tych linii jest jednak znacznie mniejsza niż w ceramikach otrzymanych metodą klasyczną. W ceramikach widać także niewielkie wytrącenia metalicznego srebra.

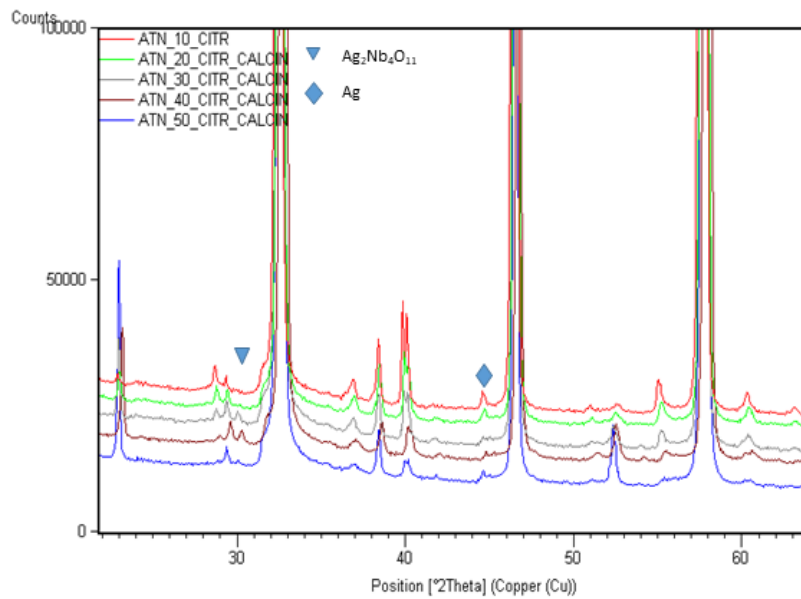
Rysunek 37 (B) pokazuje transformację faz w roztworze stałym ALN. Widać, że małe podstawienie Ag przez Li powoduje powstanie rombowo-romboedrycznego przekształcenia

strukturalnego w perowskicie ABO_3 niobianu srebra w temperaturze pokojowej. Mamy przemianę faz $Pbnm-R\bar{3}c$, którą obserwuje się w obszarze granicy morfotropowej $x = 0,05-0,06$ [132, 147].



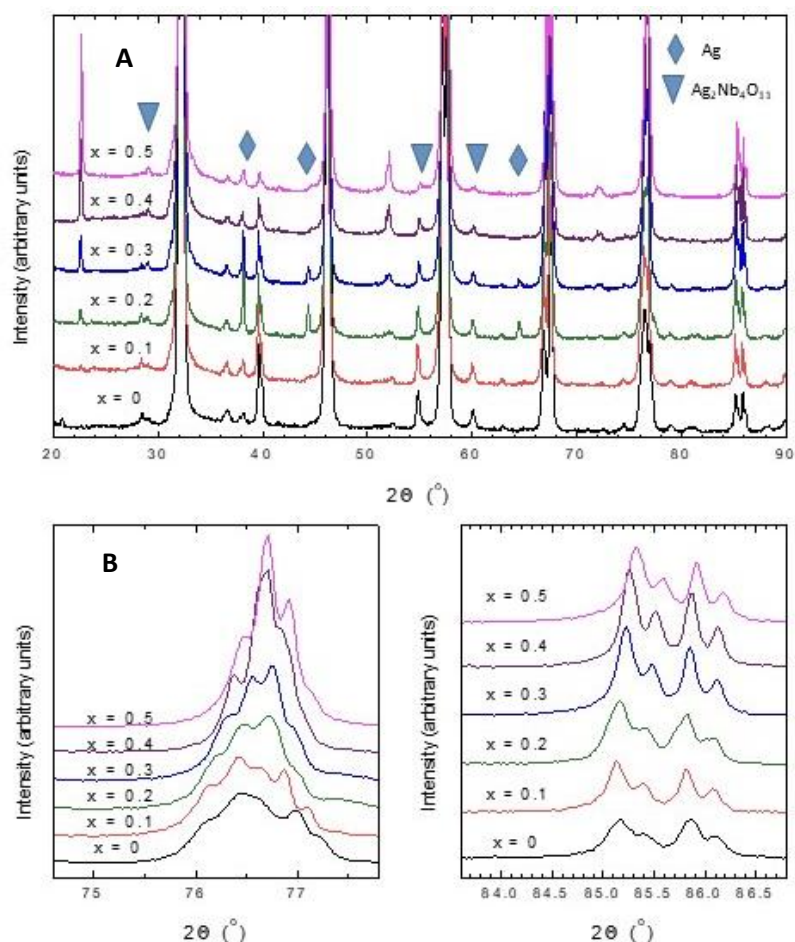
Rys. 37. Dyfraktogramy dla ceramiek $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ oraz transformacja dwóch multipletów podczas przemiany $Pbnm-R\bar{3}c$ (zgodnie z pracą 132).

Na rysunku 38 przedstawiono dyfraktogramy dla prekursorów polimerowych ATN. Uzyskane prekursory w postaci proszków poddano kalcynacji w temperaturach $570^\circ C$ i $870^\circ C$ oraz $910^\circ C-950^\circ C$. Wraz ze zwiększaniem temperatury kalcynacji zmniejsza się znacząco zawartość faz niepożądanych.



Rys. 38. Dyfraktogramy dla cytrynianowych prekursorów polimerowych ATN10, ATN20, ATN30, ATN40 i ATN50.

Otrzymane prekursory perowskitowe poddano jednoetapowemu procesowi siekania i otrzymano jasno brązowe, nieporowate ceramiki o gęstości około 96% wartości teoretycznej [139]. Analizę rentgenowską dla otrzymanych ceramik $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ dla $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ (ATN10-ATN50) przedstawiono na rysunku 39.



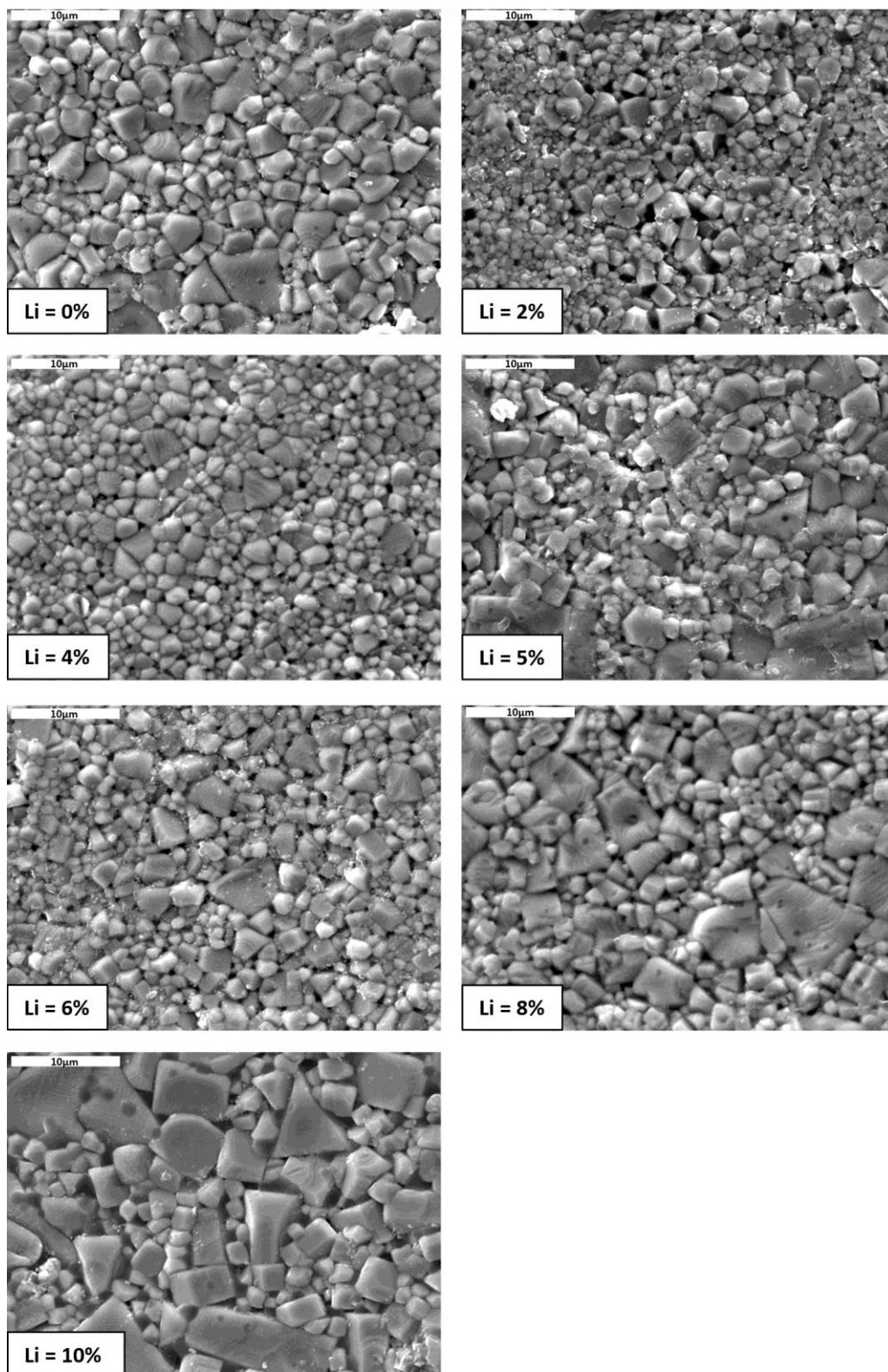
Rys.39. Dyfraktogramy dla ceramiek $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ oraz ewolucja dwóch wybranych linii dyfrakcyjnych w funkcji zawartości tantalu.

Analiza rentgenowska (Rys.39 (A)) wykazuje, że otrzymane ceramiki są jednofazowe, a główne linie pochodzą od fazy perowskitowej. Zauważalne są jedynie niewielkie linie pochodzące od zanieczyszczeń. Są one konsekwencją wydzielenia nieznacznej ilości metalicznego srebra i fazy rozpoznanej jako $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$. Intensywność linii dotyczących tej drugiej fazy zmniejsza się wraz ze wzrostem koncentracji x . Natomiast wydzielenie srebra jest mocniej zauważalne dla składów ATN20 i ATN30 (dla $x = 0,2$ i $x = 0,3$). Rysunek 39 (B) pokazuje ewolucję wybranych wysokokątowych multipletów w funkcji x . Widać, że wraz z większą koncentracją x piki zbliżają się do siebie. Oznacza to, że ze wzrostem zawartości tantalu dystorsja komórki elementarnej maleje [189]. Ponadto można zauważyć, że dublety $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ są lepiej rozdzielone dla wyższych wartości x co wskazuje na węższe linie dyfrakcyjne. A to z kolei świadczy o znacznie lepszym porządku strukturalnym i większej homogeniczności badanego materiału.

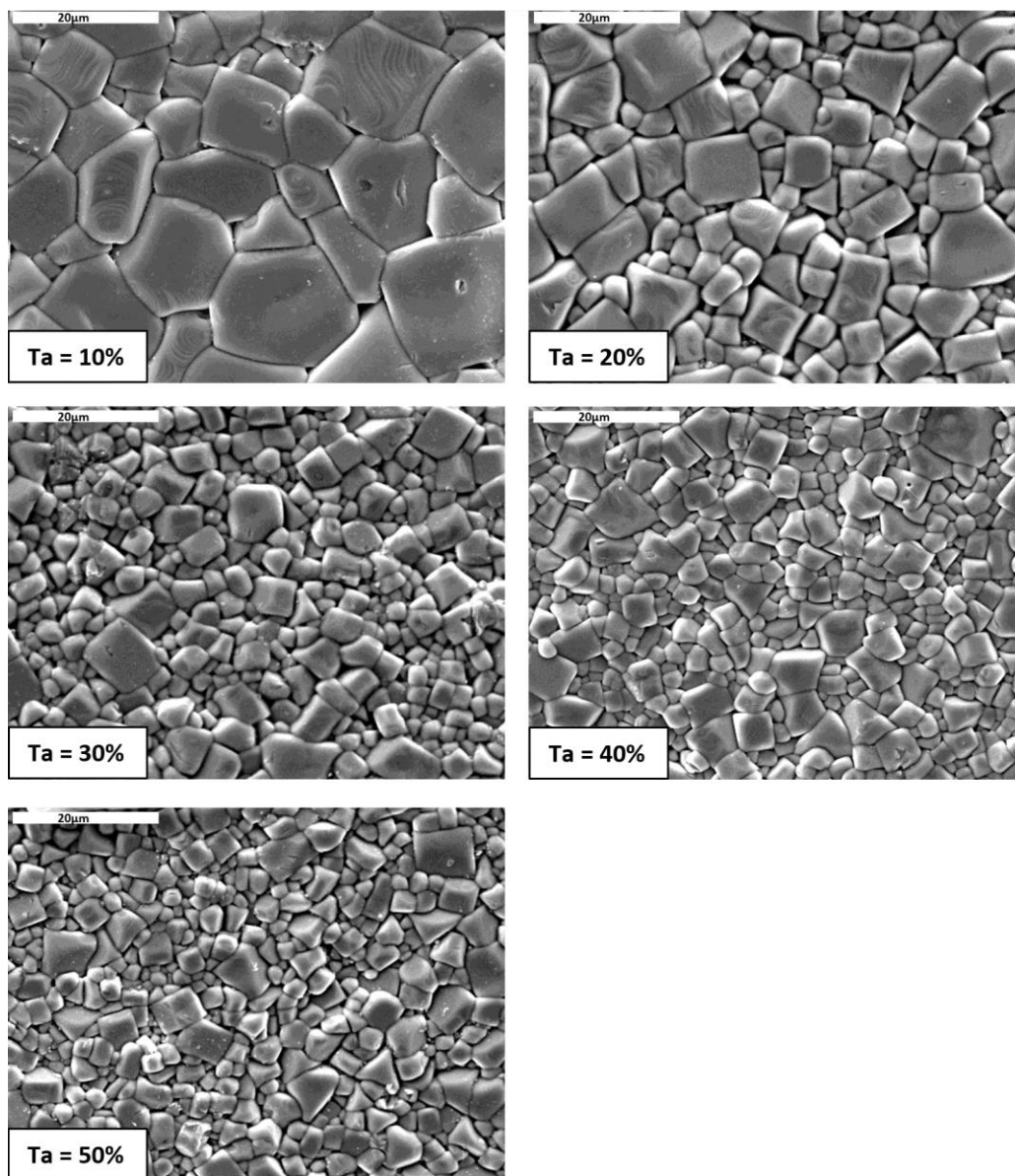
Analiza morfologii i składu chemicznego

Mikrostrukturę ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($x = 0-0,1$) oraz $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{NbO}_3$ ($x = 0,1-0,5$) zbadano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Rysunek 40 przedstawia zdjęcia SEM odzwierciedlające morfologię powierzchni badanych materiałów ceramicznych ALN. Natomiast rysunek 41 przedstawia morfologię powierzchni otrzymanych ceramiek ATN. W obu przypadkach zostały one wykonane metodą obrazowania elektronów wtórnych (SE). Ceramika ALN0 składa się z dobrze wykształconych ziaren zarówno większych, jak i mniejszych niejednorodnie rozmieszczonych. Większe ziarna mają rozmiar około 5 μm , a mniejsze około 0,5 μm . Natomiast dla ceramiek ALN2-ALN10 wraz z zawartością litu obserwuje się wzrost ziaren [137]. Ich rozmiary wahają się od około 0,5 μm do około 10 μm . Tymczasem w ceramikach ATN ze wzrostem zawartości koncentracji tantalu ziarna ulegają znaczącemu zmniejszeniu. Ceramika ATN10 składa się z dużych dobrze wykształconych ziaren (ok. 20 μm), które są homogenicznie rozmieszczone. W kolejnych od ATN20 do ATN50 obserwuje się coraz mniejsze ziarna i ich rozmieszczenie staje się coraz bardziej heterogeniczne. Rozmiary ziaren zmieniają się od około 15 μm do około 1 μm . Ziarna są gęsto upakowane i próbki nie są porowate. Natomiast w przypadku ALN z największą zawartością litu tj. ALN10 ziarna są dość duże, przez co próbka wykazuje większą porowatość.

Reasumując wszystkie próbki ATN wykazują gęstą strukturę polikrystaliczną bez widocznej porowatości. Zaś próbki ALN cechują się gęstą strukturą polikrystaliczną z niewielką porowatością.



Rys. 40. Obrazy SEM dla powierzchni złamanej ceramiki ALN (dla zawartości litu z przedziału od 0% do 10%) wykonane metodą obrazowania elektronów wtórnych (SE).



Rys. 41. Obrazy SEM dla powierzchni złamanej ceramiki ATN (dla zawartości tantalu z przedziału od 10% do 50%) wykonane metodą obrazowania elektronów wtórnych (SE).

Wyznaczono skład chemiczny ceramiek techniką EDS. Analiza potwierdza niemalże nominalny skład dla ceramiek ATN (poniżej) dla koncentracji tantalu od 10 do 50% (Tabela 7):



W ceramikach obserwuje się niewielki niedomiar srebra. Wiąże się to z głównym problemem podczas syntezy, czyli z tendencją srebra do wytrąceń. Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi [173, 174]. Należy mieć na względzie dokładność pomiarową spektrometru EDS (2%).

Tabela 7. Analiza EDS dla ceramik ATN (10-50%).

Ceramika	Skład chemiczny [at.%]		
	Ag	Ta	Nb
ATN10	98,07	9,09	90,90
ATN20	97,99	17,00	83,00
ATN30	96,97	31,03	68,96
ATN40	96,97	37,50	62,50
ATN50	96,90	44,45	55,55

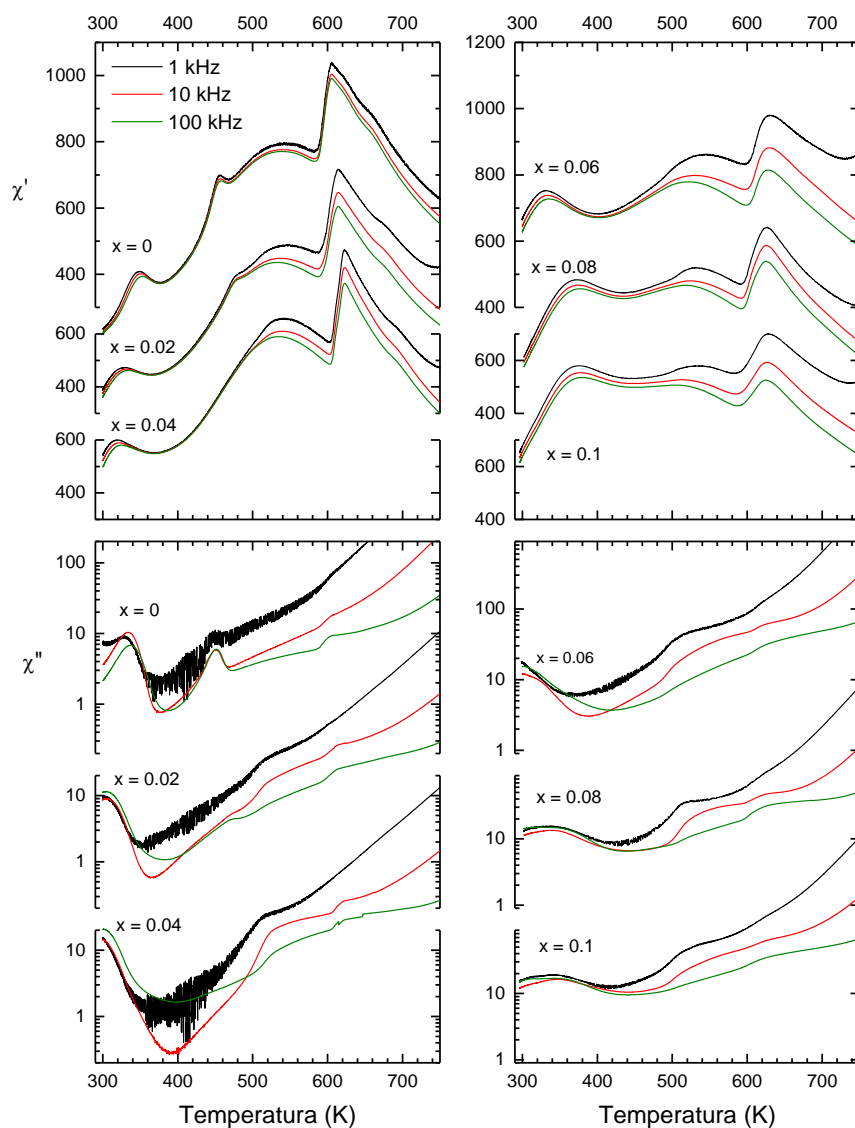
Techniką EDS badano również skład chemiczny ceramik ALN, ze względu na zbyt małą liczbę atomową litu nie była możliwa identyfikacja domieszki. Na podstawie dostępnych danych z analizy można wyciągnąć wniosek o wbudowywaniu się litu w strukturę tego materiału. Na podstawie stosunku zawartości srebra do zawartości niobu widać wyraźnie, że wraz ze wzrostem założonej ilości litu, zawartość srebra ulega zmniejszeniu. Jedynie dla składu wyjściowego ALN0 można określić skład chemiczny: $Ag_{0,98}Nb_{1,02}O_3$. Jest bliski składowi nominalnemu: $AgNbO_3$. Poniższa tabela przedstawia wyniki z tej analizy.

Tabela 8. Analiza EDS dla ceramik ALN (0-10%).

Ceramika	Założona zawartość Litu [at.%]	Średnia zawartość srebra w stosunku do niobu z analizy EDS [at.%]
ALN 0	0	98,06
ALN 2	2	94,98
ALN 4	4	93,12
ALN 5	5	93,22
ALN 6	6	92,05
ALN 8	8	91,78
ALN 10	10	91,12

Badania dielektryczne

Na rysunkach 42 przedstawiono zależności temperaturowe części rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiki $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ dla $x = 0-0,1$. Pomiary przeprowadzono w zakresie 293 K do 850 K w chłodzeniu, dla częstotliwości 1 kHz, 10 kHz i 100 kHz.



Rys. 42. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i części urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiek ALN (dla zawartości litu z przedziału od 0% do 10%), podczas chłodzenia.

Dla ceramiki AgNbO_3 można wyraźnie zauważyć cztery wyraźne anomalie zależności temperaturowej podatności elektrycznej $\chi'(T)$ (Rys. 42, 43). Związane są one ze strukturalnymi przemianami fazowymi pomiędzy fazami M_1 - M_2 (349 K), M_2 - M_3 (540 K),

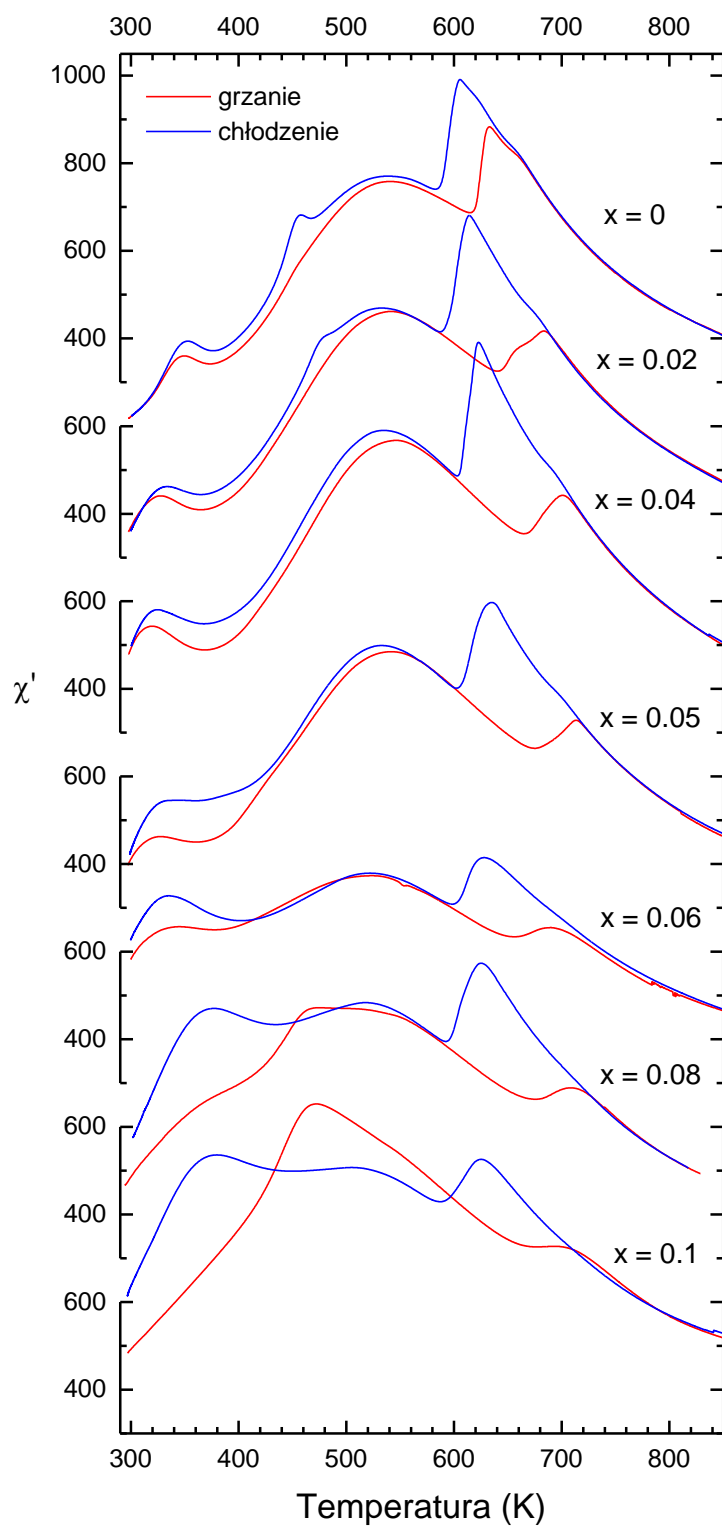
M_3-O_1 (620 K), O_2-T (660 K). Przemiana O_1-O_2 w temperaturze około 634K jest słabiej widoczna. Jest to zgodne z innymi pracami [134]. Co się tyczy ceramiki $AgNbO_3$ domieszkowanej litem lub tantalem temperatury ich przemian fazowych ulegają zmianie.

Dla ceramik ALN z przedziału $x \leq 0,05$ litu zależności temperaturowe części rzeczywistej $\chi'(T)$ mają ten sam kształt co $AgNbO_3$ (ALN0). Kolejność przejść pozostaje taka sama, jednakże dla tego przedziału stężeń wraz ze wzrostem zawartości litu obserwuje się przesunięcie temperatury przemiany fazowej M_1-M_2 oraz M_2-M_3 w kierunku niższych temperatur. Natomiast temperatura przemiany fazowej M_3-O_1 przesuwa się w kierunku wyższych temperatur. Dla ceramik ALN z przedziału $x \geq 0,06$ litu zależności temperaturowe części rzeczywistej $\chi'(T)$ ulegają zasadniczej zmianie. Obserwuje się dwa szerokie maksima. Pierwsze związane z przemianą fazową z ferroelektrycznej fazy R o symetrii romboedrycznej i grupie przestrzennej $R\bar{3}c$ do antyferroelektrycznej rombowej fazy z grupą przestrzenną $Pbnm$, jest obserwowane w temperaturach 330 K dla $x = 0,06$, w 370 K dla $x = 0,08$ i w 380 K dla $x = 0,1$. Wraz ze wzrostem x stają się one coraz wyższe i przesuwiają się w kierunku wyższych temperatur. Drugie maksimum związane z przemianą z fazy $Pbnm$ do rombowej paraelektrycznej fazy o grupie przestrzennej $Cmcm$ jest obserwowane w temperaturze około 630 K. Wraz ze wzrostem stężenia litu wszystkie widoczne przemiany przesuwiają się w kierunku wyższych temperatur.

Z opisanymi maksimami podatności elektrycznej związane są lokalne maksima temperaturowej zależności jej urojonej części $\chi''(T)$. To zachowanie jest zgodne z wcześniejszymi badaniami [132, 145].

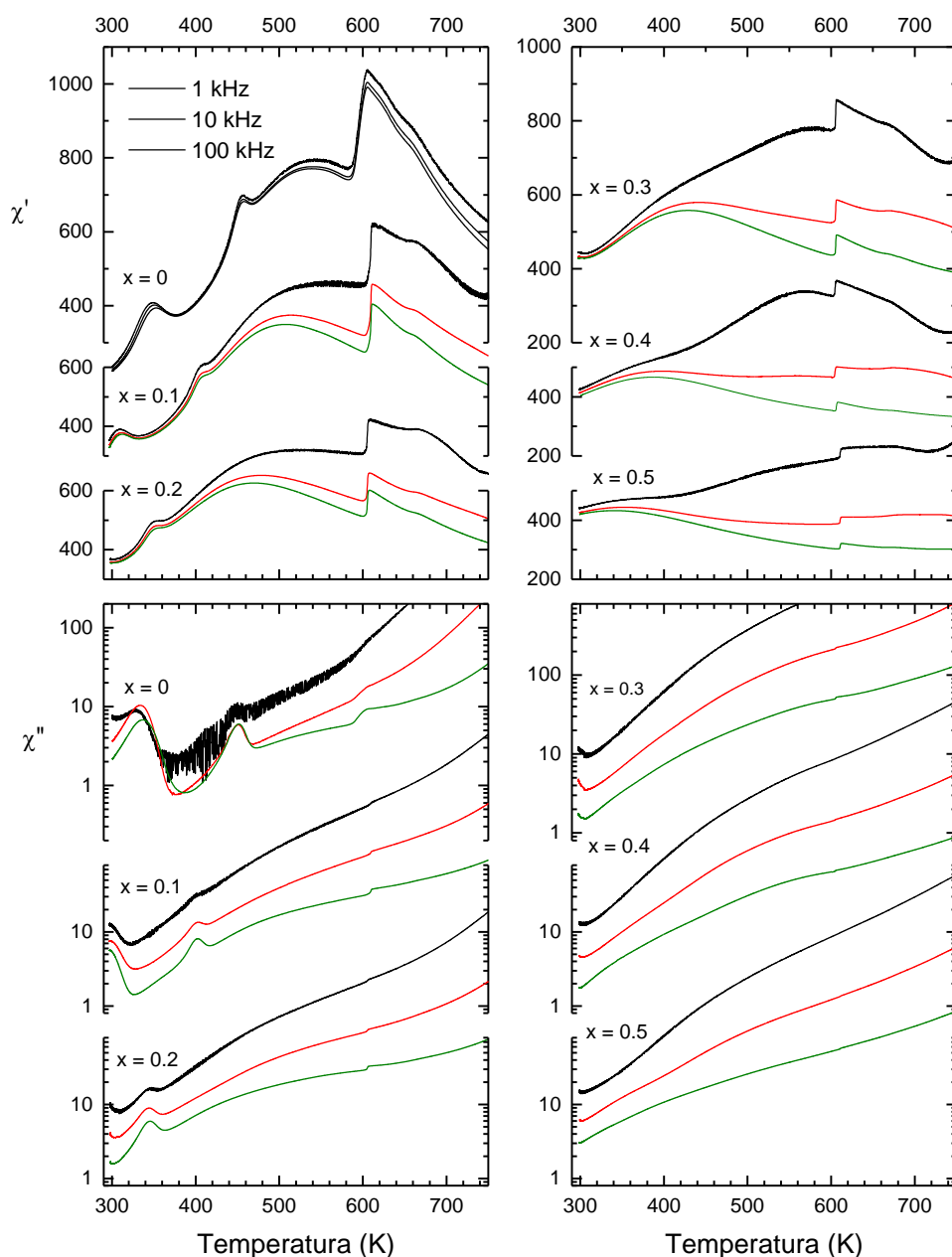
Rysunek 43 przedstawia wyniki pomiarów dla części rzeczywistej podatności elektrycznej przeprowadzonej w procesie grzania i chłodzenia dla częstotliwości 100 kHz. Łatwo zauważyć, że dla niektórych przemian ze wzrostem koncentracji litu rośnie ich histereza temperaturowa. I tak dla głównej przemiany fazowej (M_3-O_1) dla $x \leq 0,05$ i $Pbnm-Cmcm$ dla $x \geq 0,06$ histereza temperaturowa rośnie od około 20 K- 120K. Podobnie duża histereza temperaturowa towarzyszy przemianie $R\bar{3}c-Pbnm$ ($x \geq 0,06$).

Zaobserwowane zmiany właściwości dielektrycznych świadczą o wbudowanych atomach litu.



Rys. 43. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' podatności elektrycznej dla ceramiek ALN (dla zawartości litu z przedziału od 0% do 10%), podczas grzania i chłodzenia

Na rysunku 44 pokazano zależności temperaturowe części rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiki $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ dla $x = 0-0,5$. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur 293 K do 800 K w procesie chłodzenia, dla częstotliwości 1, 10 i 100 kHz. Podobnie jak w ALN w ceramikach ATN w zakresie wysokich temperatur obserwuje się wzrost mierzonej podatności elektrycznej związanej z pojawianiem się dwuwarstwowego kondensatora.



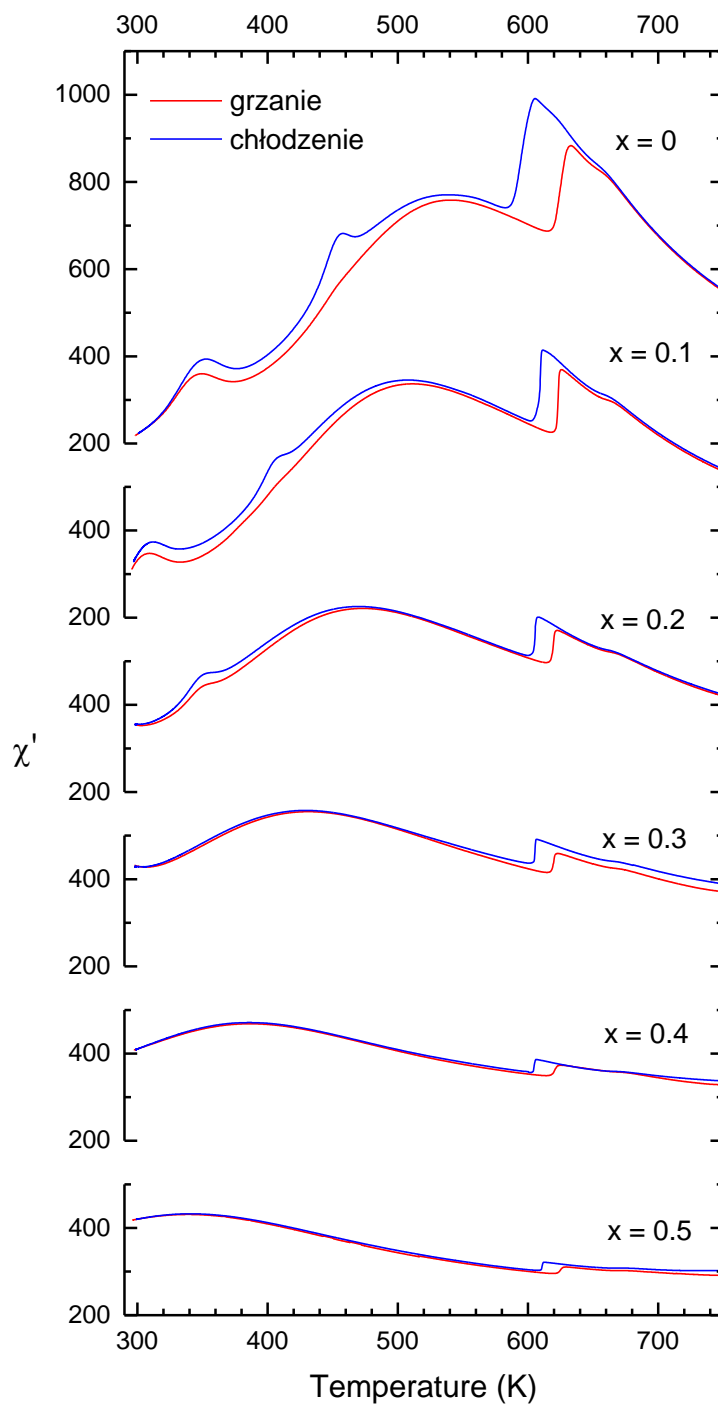
Rys.44. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i części urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramik ATN (dla zawartości tantalu z przedziału od 10% do 50%), podczas chłodzenia.

Można zauważyć, że zależności temperaturowe części rzeczywistej $\chi'(T)$ mają podobny kształt dla niobianu srebra ($x=0$), jednakże obserwuje się ich istotną ewolucję. Wraz ze wzrostem zawartości tantalu widoczne są następujące ich zmiany:

- maksima $\chi'(T)$ i $\chi''(T)$ związane z przemianą z fazy ferrielektrycznej do antyferroelektrycznej M_1-M_2 przesuwa się w kierunku niższych temperatur i dla koncentracji $x \geq 0,3$ nie są widoczne w badanym zakresie temperatur,
- maksimum $\chi'(T)$ związane z przemianą pomiędzy fazami antyferroelektrycznymi M_2-M_3 staje się coraz bardziej rozmyte, przesuwa się również w kierunku niższych temperatur,
- skok funkcji $\chi'(T)$ związany z przemianą M_3-O_1 maleje i przesuwa się nieznacznie w stronę niższych do $x=0,02$ a później w stronę wyższych temperatur. Jest widoczny w temperaturze około 619 K i odpowiada przejściu z fazy antyferroelektrycznej do paraelektrycznej,
- przemiana O_1-O_2 jest niewidoczna,
- przemiana O_2-T jest zauważalna w postaci małej anomalii w okolicy 662K, temperatura tej przemiany przesuwa się w kierunku wyższych temperatur [139, 189].

Zależności temperaturowe $\chi''(T)$ wykazują lokalne maksimum związane z przemianą M_1-M_2 i niewielkie anomalie w okolicy M_3-O_1 .

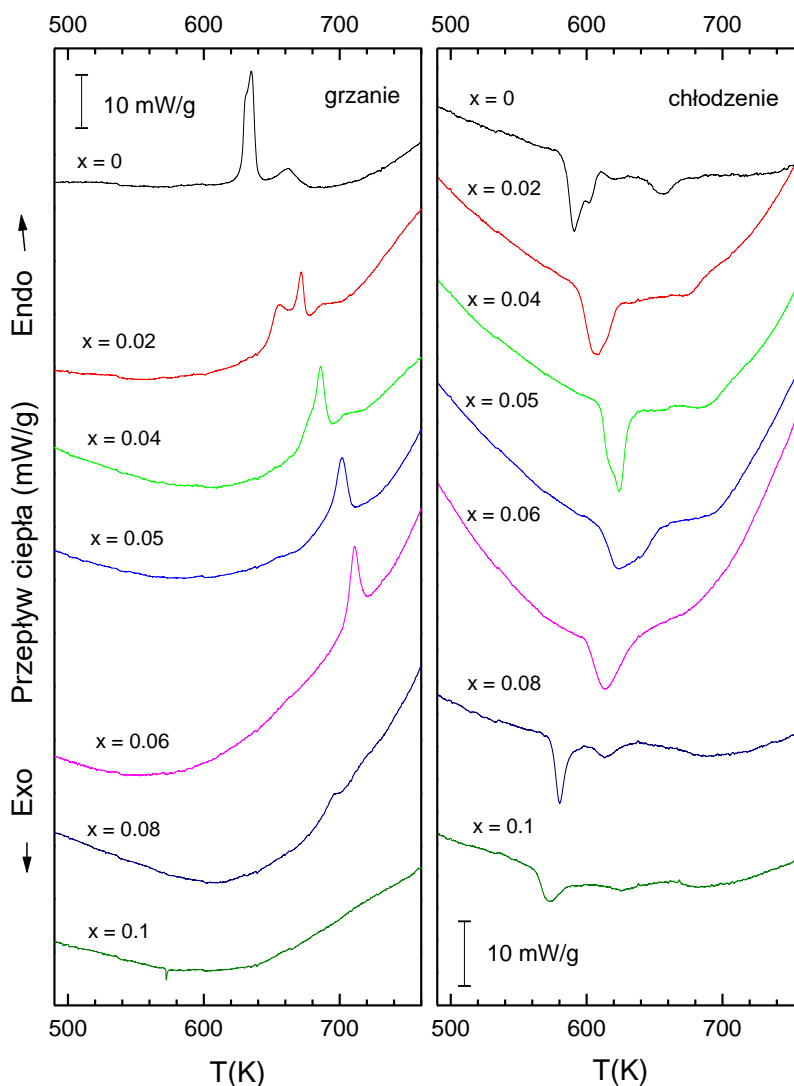
Na rysunku 45 przedstawiono temperaturowe zależności podatności elektrycznej $\chi'(T)$, zmierzone w procesie grzania i chłodzenia. Histerezę temperaturową w zasadzie obserwuje się tylko dla głównej strukturalnej przemiany fazowej M_3-O_1 , która maleje ze wzrostem koncentracji tantalu. Warto zauważyć, że lokalne maksimum związane z T_f (freezing temperature) dla koncentracji $x \leq 0,3$ jest lepiej widoczne w procesie chłodzenia.



Rys.45. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' podatności elektrycznej dla ceramiek ATN (dla zawartości tantalu z przedziału od 10% do 50%), podczas grzania i chłodzenia.

3.3.2. Badania kalorymetryczne

Na rysunku 46 przedstawiono temperaturowe zależności przepływu ciepła dla ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ dla wszystkich analizowanych koncentracji litu. Pomiary przeprowadzono w procesie grzania i chłodzenia z szybkością 10 K/min.



Rys. 46. Temperaturowe zależności przepływu ciepła dla ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($x = 0-0,1$) w grzaniu i chłodzeniu.

Zarówno w procesie chłodzenia i grzania można zaobserwować, że wraz ze wzrostem zawartości litu dla $x \leq 0,05$ główny pik związany z przemianą fazową $\text{M}_3\text{-O}_1$ przesuwa się w kierunku wyższych temperatur. W chłodzeniu bardziej widoczny jest też mniejszy pik związany z przemianą $\text{O}_2\text{-T}$, który również przesuwa się w stronę wyższych temperatur. W grzaniu staje się on mniej widoczny tylko do $x \leq 0,04$. Natomiast dla $x \geq 0,06$

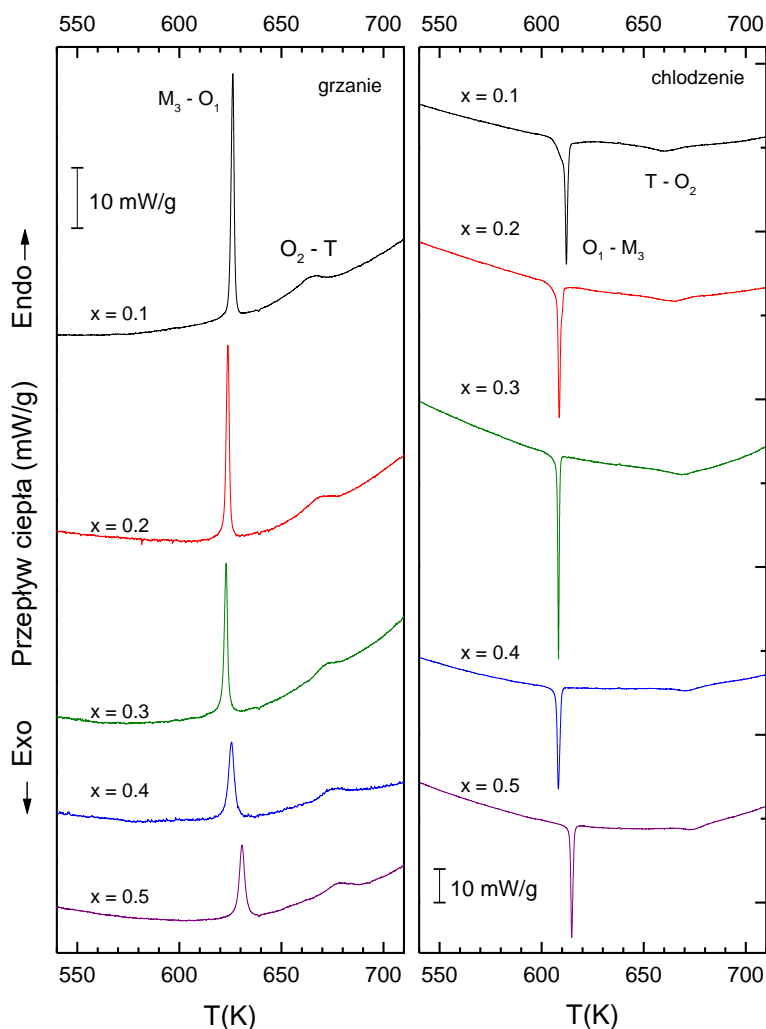
w chłodzeniu obserwuje się przejście z ferroelektrycznej fazy o symetrii romboedrycznej ($R\bar{3}c$) do antyferroelektrycznej rombowej fazy ($Pbnm$), a następnie do rombowej paraelektrycznej fazy ($Cmcm$).

Tabela 9. Temperatury (T) i zmiany entalpii (ΔH) przemian fazowych ceramiek ALN wyznaczonych dla procesu chłodzenia z prędkością 10 K/min.

	T - O ₂		O ₂ - O ₁		O ₁ - M ₃	
	T(K)	ΔH (J/g)	T(K)	ΔH (J/g)	T(K)	ΔH (J/g)
ALN0	657,5	0,23	602,6	0,12	590,5	0,82
ALN2	674,8	0,25	615,3	0,11	605,8	1,02
ALN4	689,8	0,25	625,4	0,11	616,1	1,01
ALN5	701,3	0,37	643,6	0,13	624,8	1,18
			P4/mbn - Cmcm		Cmcm - Pbnm	
ALN6					613,1	1,19
ALN8			613,3	0,35	580,2	0,74
ALN10			625,4	0,06	572,3	0,46

Wyniki badań kalorymetrycznych potwierdzają występowanie wysokotemperaturowych przemian fazowych w analizowanych materiałach. Jedynie dla koncentracji litu $x = 0,08$ i $x = 0,1$ mogą budzić pewne wątpliwości, co może być związane z ubytkiem litu podczas procesu technologicznego.

Poniższy rysunek przedstawia temperaturowe zależności przepływu ciepła dla ceramiek $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ dla zawartości tantalu $x = 0,1-0,5$ w grzaniu i w chłodzeniu z prędkością 5 K/min .



Rys. 47. Temperaturowe zależności przepływu ciepła dla ceramiek $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1-0,5$) dla procesów grzania i chłodzenia.

W podobny sposób i w grzaniu, i w chłodzeniu obserwuje się wyraźny pik, który związany jest z główną przemianą $\text{M}_3\text{-O}_1$ z fazy antyferroelektrycznej do paraelektrycznej. Wraz ze wzrostem zawartości tantalu maleje i przesuwa się nieco w kierunku niższych temperatur (do $x = 0,02$), a następnie w kierunku wyższych. Można również zauważyć przemianę $\text{O}_2\text{-T}$ w postaci wybrzuszenia bardziej widocznego w grzaniu. Zgodnie ze wzrostem koncentracji tantalu temperatura tej przemiany przesuwa się w kierunku wyższych temperatur.

Tabela 10. Temperatury (T) i zmiany entalpii (ΔH) przemian pomiędzy fazami tetragonalną T, rombowa O₂, rombowa O₁ i rombowa M₃ ceramiek ATN wyznaczonych dla procesu chłodzenia z prędkością 5 K/min.

Materiał	Przemiana T - O ₂		Przemiana O ₁ - M ₃	
	T(K)	ΔH (J/g)	T(K)	ΔH (J/g)
ATN10	659,7	0,46	612,2	1,03
ATN20	665,8	0,27	608,6	0,88
ATN30	670,4	0,12	608,3	0,81
ATN40	670,6	0,28	608,2	0,67
ATN50	675,3	0,25	614,8	0,65

Pomiary z przeprowadzonych badań kalorymetrycznych udowadniają obecność wysokotemperaturowych przemian fazowych w ceramikach ATN.

3.3.3. Podsumowanie podrozdziału

Zastosowane metody charakteryzacji, takie jak badania rentgenowskie, elektronowa mikroskopia skaningowa, badania dielektryczne oraz skaningowa kalorymetria różnicowa potwierdziły dobrą jakość otrzymanych ceramiek Ag_{1-x}Li_xNbO₃ i AgNb_{1-x}Ta_xO₃. Posiadają one strukturę krystaliczną typu perowskitu, zauważalne są tylko niewielkie ilości zanieczyszczeń. Przypuszczalnie mogą one występować na granicach ziaren lub w obszarze dziur. Ponadto ceramiki te charakteryzują się dużą gęstością około 92 % ALN i 96 % ATN. Badania XRD dla ALN wskazały na występowanie granicy morfotropowej w zakresie koncentracji litu $0,05 \leq x \leq 0,06$ między fazą rombowa (*Pbnm*) a romboedryczną (*R $\bar{3}c$*). W przypadku ATN badania strukturalne wykazały, że wraz ze wzrostem koncentracji tantalum dystorsja komórki elementarnej ulega zmniejszeniu co jest również dowodem na lepszy porządek strukturalny i większą jednorodność tego materiału.

Przedstawione wyniki badań dielektrycznych pokazują korelację występującą pomiędzy układem ALN a ATN. Związana jest ona z powstającą niewielką niejednorodnością w rozkładzie jonów w tych roztworach stałych. Zarówno podstawienie większych jonów srebra mniejszymi jonami litu w roztworze stałym ALN, jak również podstawienie większych jonów niobu mniejszymi jonami tantalum w ATN może powodować naprężenia wewnętrzne. Z kolei one mogą powodować znaczne przesunięcia temperatur przemian fazowych. W obu ceramikach ALN i ATN widoczne są przesunięcia ich przemian fazowych. Niskotemperaturowe przejścia w fazie M przesuwają się w kierunku niższych temperatur, a wysokotemperaturowe w kierunku wyższych temperatur.

Badania kalorymetryczne wykazują podobny charakter przemian fazowych, jaki obserwuje się w badaniach dielektrycznych dla obu materiałów. Wraz z większą zawartością litu w ceramikach ALN charakter postępujących przemian staje się coraz bardziej rozmyty. Jest to dowodem na rosnący nieporządek strukturalny.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że metodą prekursorów polimerowych można otrzymać bezołowiowe roztwory stałe ALN i ATN. Uzyskane materiały w formie ceramik posiadają prawidłową strukturę krystaliczną, jednorodny rozkład pierwiastków, a także pożądane właściwości fizyczne.

4. Podsumowanie

W ramach pracy zsyntezowano i poddano analizie materiały ceramiczne $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN), $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT), $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (ALN) i $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ATN) oraz monokryształy $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN), PFN: Li 1% (PFNLi1), PFN: Li 2% (PFNLi2), $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT). Multiferroiczne związki PFN i PFT oraz ferrielektryczne związki wolne od ołowiu ALN i antyferroelektryczne bezołowiowe związki ATN otrzymano przy zastosowaniu cytrynianowych prekursorów polimerowych. Prekursory zaś uzyskano metodą reakcji w roztworach, opartą na zmodyfikowanej metodzie przetwarzania zol-żel. Przy PFN i PFT użyto metody bazującej na polimeryzowalnych kompleksach metali, z której wywodzi się technika Pechini. Natomiast w ALN i ATN zastosowano metodę opierającą się na amorficznych kompleksach metali, która pochodzi od techniki zaproponowanej przez Marcilly'ego. Użycie dodatkowego odczynnika polimeryzującego, w postaci glikolu etylenowego, w trakcie procesu przetwarzania zol-żel zwiększa poziom jednorodności materiałów w fazie końcowej. Opracowane i zastosowane w pracy technologie są pierwszymi, które użyto do wytworzenia materiałów PFN, PFT, ALN i ATN w postaci proszków. W wyniku ich wyprażenia, sprasowania do postaci pastylek, a następnie poddania jednoetapowemu procesowi spiekania finalnie otrzymano dobrej jakości ceramiki. Uzyskano ceramiki o strukturze krystalicznej typu perowskitu w temperaturach znacznie niższych niż w powszechnie stosowanej metodzie klasycznej. Monokryształy PFN, PFNLi1, PFNLi2 i PFT zostały z sukcesem wyhodowane metodą krystalizacji z wysokotemperaturowych roztworów (flux). Dodatkowo w zmodyfikowanych litem kryształach PFN zmniejszono ich przewodnictwo elektryczne, co jest niezwykle ważne dla potencjalnych zastosowań tych multiferroicznych materiałów.

Wyniki przeprowadzonych prac technologicznych i badania otrzymanych materiałów wskazały na osiągnięcie zakładanych celów (naukowy i praktyczny). Potwierdziły wszystkie z założonych w pracy zadań. Opracowane i zastosowane technologie udowadniają, że otrzymanie w etapie pośrednim, w wyniku reakcji w roztworach, cytrynianowego prekursora polimerowego umożliwia zsyntezowanie dobrej jakości ferroelektrycznych ceramik. Wyznaczona temperatura kalcynacji 700°C (PFN), 900°C (PFT, ALN0-ALN10) oraz 910-950°C (ATN10-ATN50) była wystarczająca do otrzymania skryształowanego materiału perowskitowego. Różnica pomiędzy wyznaczonymi temperaturami spieków końcowych (Tabela 2), a temperaturami kalcynacji była nieduża, co pozwoliło otrzymać gęste materiały polikrystaliczne o pożądanej strukturze typu perowskitu. Maksymalnie ograniczając ilość prowadzonych spieków do jednego. Podczas gdy standardowo prowadzone są 3 spieki. Pomimo tego znacząco zmniejszono w nich występowanie faz wtórnych w porównaniu do

ceramik otrzymywanych przez reakcję w fazie stałej. Wybrane materiały w postaci monokrystalicznej cechuje duża czystość i struktura o wysokiej symetrii zawierająca odbicia charakterystyczne tylko dla struktury typu perowskitu. Wszystkie materiały odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami fizycznymi, co w sposób zdecydowany uwiarygodnia ich unikalne cechy i potencjalne możliwości aplikacyjne, np. jako dielektryczne kondensatory o wysokiej gęstości gromadzenia energii czy jako przetworniki elektromechaniczne, elektromagnetyczne.

Zaimplementowane metody technologiczne pokazały, że są skuteczne a zarazem odpowiednie do otrzymania powyższych materiałów perowskitowych. Metody eksperymentalne, jak : dyfrakcja rentgenowska (XRD), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), badania dielektryczne i magnetyczne również potwierdzają efektywność zastosowanych technologii i dobrą jakość wyprodukowanych materiałów.

5. Wykaz Rysunków i Tabel

Rysunki

Rys.1. Schemat reakcji w roztworze związanej z procesem Pechini [21].....	14
Rys.2. Schemat polimerycznej metody żelowej [41].....	15
Rys.3. Rozkład jonów w związkach typu ABO_3 o strukturze perowskitu [75].....	20
Rys.4. Pętle histerezy elektrycznej dla (a) dielektryka liniowego, (b) ferroelektryka, (c) antyferroelektryka, (d) relaksora ferroelektrycznego [76].....	21
Rys. 5. Fragment struktury krystalicznej $Pb(Fe_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ [$Pb(Fe_{0,5}Ta_{0,5}O_3)$] zawierający 8 komórek perowskitowych. Czarne koła oznaczają kationy Pb^{2+} , zielone kationy niemagnetyczne Nb^{5+}/Ta^{5+} , a brązowe kationy magnetyczne Fe^{3+} . Jony tlenu znajdują się w rogach oktaedrów [114].....	24
Rys. 6. Strukturalne i magnetyczne przejścia fazowe w PFN i PFT.....	25
Rys.7. Zależność temperaturowa dielektrycznej przenikalności elektrycznej dla $AgNbO_3$ podczas grzania i chłodzenia (a). Wstawka pokazuje wyraźnie trzy przejścia (podczas ogrzewania) między fazami M_3, O_1, O_2 i T. Zależność temperaturowa strat dielektrycznych podczas chłodzenia (b) [133].....	27
Rys. 8. Diagram fazowy roztworu stałego $AgNbO_3$ - $AgTaO_3$. Kolejność przemian jest zgodna z tabelą 1 [139].....	28
Rys.9. Diagram fazowy dla $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ [132].....	29
Rys. 10 (A) Schemat przedstawiający syntezę uwodnionego tlenku niobu. Schemat przygotowany na podstawie wyników z pracy [175].....	33
Rys. 10 (B) Schemat przedstawiający syntezę uwodnionego tlenku tantalu. Schemat przygotowany na podstawie wyników z pracy [175].....	34
Rys.10 (C) Schemat przedstawiający syntezę cytrynianowych prekursorów polimerowych $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ i $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$. Schemat przygotowany na podstawie wyników z pracy [175].....	35
Rys.11. Zdjęcie homogenicznego roztworu kompleksu cytrynianu srebra, litu i niobu (ALNCA).....	39
Rys.12. Zdjęcie ceramiek $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ dla $x = 0$ i $x = 5\%$ zsyntezowanych w procesie jednoetapowego spiekania z prekursorów cytrynianowych.....	39

Rys.13. Schemat przedstawiający syntezę prekursorów cytrynianowych dla $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ ($x = 0, 2, 4, 5, 6, 8, 10\%$).....	40
Rys.14. Schemat przedstawiający syntezę prekursorów cytrynianowych dla $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ ($x = 10, 20, 30, 40, 50\%$).....	41
Rys. 15. Zdjęcie monokryształów perowskitu $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$	45
Rys. 16. Zdjęcie monokryształów perowskitu $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$	45
Rys.17. Zdjęcie monokryształów perowskitu PFN: Li1%.....	45
Rys.18. Zdjęcie monokryształów perowskitu PFN: Li2%.....	46
Rys.19. Dyfraktogramy dla cytrynianowych prekursorów polimerowych $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ i $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$ poddanych procesowi kalcynacji w różnych temperaturach	51
Rys. 20. Dyfraktogramy rentgenowskie ceramiki $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ i $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$	52
Rys. 21. Zdjęcia SEM dla powierzchni złamanej ceramiki $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ (A) i $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$ (B) wykonane metodą obrazowania elektronów wtórnych (SE).....	54
Rys. 22. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i części urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiki $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ syntezowanej w $1000^\circ C$, w trakcie chłodzenia.....	56
Rys. 23. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i części urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiki $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ syntezowanej w $1050^\circ C$, w trakcie chłodzenia.....	57
Rys. 24. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i części urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiki $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$ syntezowanej w $1050^\circ C$, w trakcie chłodzenia.....	59
Rys. 25. Zależności temperaturowe podatności magnetycznej $\chi(T)$ w cyklu FC i ZFC oraz zależności pola magnetycznego od namagnesowania $M(H)$ dla ceramiki $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ i $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$	61
Rys.26 (A) Dyfraktogram rentgenowski monokryształów PFN , PFN: Li1%, PFN: Li2% w temperaturze pokojowej (cały zakres pomiarowy).....	63
Rys.26 (B) Dyfraktogram rentgenowski monokryształów PFN , PFN: Li1%, PFN: Li2% w temperaturze pokojowej (wybrany zakres pomiarowy).....	64
Rys.27. Dyfraktogram rentgenowski monokryształów $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$ w temperaturze pokojowej.....	64

Rys.28. Zdjęcia SEM dotyczące morfologii powierzchni kryształów $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (A), PFN: 1% (B) i PFN: Li2% (C).....	65
Rys. 29 Zdjęcia SEM: rozkład pierwiastków: Pb (A), Fe (B), Nb (C), O (D) w $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$	65
Rys. 30. Widmo EDS dla analizowanej powierzchni kryształu PFN.....	66
Rys. 31. Zdjęcia SEM morfologia powierzchni (A) i (B) oraz rozkład pierwiastków: Pb (C), Fe (D), Ta (E), O (F) w $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$	66
Rys.32. Zależności temperaturowe części rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności elektrycznej dla monokryształów PFN, PFNLi1 i PFNLi2.....	68
Rys.33. Zależności temperaturowe części rzeczywistej $\chi'(T)$ podatności elektrycznej dla monokryształów PFN, PFNLi1 i PFNLi2, w cyklu grzania i chłodzenia.....	69
Rys. 34. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności elektrycznej dla monokryształu $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$	70
Rys. 35. Temperaturowe zależności przepływu ciepła (DSC) dla monokryształów PFN.....	71
Rys. 36. Dyfraktogramy dla cytrynianowych prekursorów polimerowych ALN0, ALN2, ALN4, ALN5, ALN6, ALN8 i ALN10 poddanych procesowi kalcynacji w temp. 900°C.....	74
Rys. 37. Dyfraktogramy dla ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($x = 0-10\%$) oraz transformacja dwóch multipletów podczas przemiany $Pbnm-R3c$ (zgodnie z pracą 132).....	75
Rys. 38. Dyfraktogramy dla cytrynianowych prekursorów polimerowych ATN10, ATN20, ATN30, ATN40 i ATN50.....	76
Rys.39. Dyfraktogramy dla ceramiek $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ oraz ewolucja dwóch wybranych linii dyfrakcyjnych w funkcji zawartości tantalu.....	77
Rys. 40. Obrazy SEM dla powierzchni złamanej ceramiki ALN (dla zawartości litu z przedziału od 0% do 10%) wykonane metodą obrazowania elektronów wtórnych (SE).....	79
Rys. 41. Obrazy SEM dla powierzchni złamanej ceramiki ATN (dla zawartości tantalu z przedziału od 10% do 50%) wykonane metodą obrazowania elektronów odbitych (SE).....	80
Rys. 42. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i części urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiek ALN (dla zawartości litu z przedziału od 0% do 10%), podczas chłodzenia.....	82

Rys.43. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' podatności elektrycznej dla ceramiek ALN (dla zawartości litu z przedziału od 0% do 10%), podczas grzania i chłodzenia.....	84
Rys.44. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' i części urojonej χ'' podatności elektrycznej dla ceramiek ATN (dla zawartości tantalu z przedziału od 10% do 50%), podczas chłodzenia.....	85
Rys.45. Zależność temperaturowa części rzeczywistej χ' podatności elektrycznej dla ceramiek ATN (dla zawartości tantalu z przedziału od 10% do 50%), podczas grzania i chłodzenia.....	87
Rys. 46. Temperaturowe zależności przepływu ciepła dla ceramiek $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($x=0-0,1$) w grzaniu i chłodzeniu.....	88
Rys. 47. Temperaturowe zależności przepływu ciepła dla ceramiek $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ($x=0-0,5$) dla procesów grzania i chłodzenia.....	90

Tabele

Tabela 1. Strukturalne przejścia fazowe w AgNbO_3	26
Tabela 2. Warunki prowadzenia syntezy ceramiek PFN, PFT, ALN i ATN otrzymanych z prekursorów cytrynianowych w wyniku zastosowania metody zol-żel.....	42
Tabela 3. Warunki wzrostu monokryształów perowskitu PFN, PFN:Li , PFT.....	44
Tabela 4. Symetrie i parametry sieci dla ceramiek PFN i PFT w temperaturze pokojowej.....	53
Tabela 5. Wyniki analizy składu atomowego [%] wykonane techniką EDS dla PFN i PFT...67	
Tabela 6. Temperatury (T) i zmiany entalpii (ΔH) przemian z fazy regularnej do tetragonalnej (C-T) i z tetragonalnej do jednoskośnej (T-M) kryształów PFN czystych i domieszkowanych litem wyznaczonych dla procesu chłodzenia z prędkością 20 K/min.....	71
Tabela 7. Analiza EDS dla ceramiek ATN (10-50%).....	81
Tabela 8. Analiza EDS dla ceramiek ALN (0-10%)	81
Tabela 9. Temperatury (T) i zmiany entalpii (ΔH) przemian pomiędzy fazami tetragonalną T, rombowa O_2 , rombowa O_1 i rombowa M_3 ceramiek ALN wyznaczonych dla procesu chłodzenia z prędkością 10 K/min.....	89
Tabela 10. Temperatury (T) i zmiany entalpii (ΔH) przemian pomiędzy fazami tetragonalną T, rombowa O_2 , rombowa O_1 i rombowa M_3 ceramiek ATN wyznaczonych dla procesu chłodzenia z prędkością 5 K/min.....	91

6. Literatura

-
- [1] R. Pampuch, *Materiały ceramiczne zarys nauki o materiałach nieorganiczno-niemetalicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1988.
- [2] L.M. Brown and K.S. Mazdiyasi, *Cold-pressing and low-temperature sintering of alkoxy-derived PLZT*, J. Am. Ceram. Soc., **55** (11) (1972) 541–544.
- [3] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol Gel Science*, Academic Press, Boston, San Diego, 1990.
- [4] A.C. Pierre, *Introduction to the Sol–Gel Process*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA (1998).
- [5] D. Ganguli, *Sol–emulsion–gel synthesis of ceramic particles*, Bull. Mater. Sci., **22** (1999) 221–226.
- [6] M. Płońska, D. Czekaj, Z. Surowiak, *Application of the sol-gel method to the synthesis of ferroelectric nanopowders $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0,65}Ti_{0,35})(10,25x)O_3$, $0.06 < x < 0.1$* , Material Science, **21,4** (2003) 431–437.
- [7] I. Chilibon and J.N. Marat-Mendes, *Ferroelectric ceramics by sol–gel methods and applications: a review*, J. Sol-Gel Sci. Technol., **64** (2012) 571–611.
- [8] A.C. Jones, *Molecular design of improved precursors for the MOCVD of electroceramic oxides*, J.Mater. Chem., 2576 (2002).
- [9] M. Veith, *Molecular precursors for (nano) materials—A one step strategy*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2405 (2002).
- [10] V.G. Kessler, *Molecular structure design and synthetic approaches to heterometallic alkoxide complexes*, Chem. Commun., 1213 (2003).
- [11] L.G. Hubert-Pfalzgraf, *Some trends in the design of homo- and heterometallic molecular precursors of high-tech oxides*, Inorg. Chem. Commun., **6** (2003) 102.
- [12] K. Nishio, N. Seki, J. Thongrueng, Y. Watanabe, T. Tsuchiya, *Preparation and properties of highly oriented $Sr_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$ thin films by a sol–gel process.*, J. Sol–Gel Sci. Tech, **16** (1999a) 37–45.
- [13] K. Nishio, J. Thongrueng, Y. Watanabe, T. Tsuchiya, *Epitaxial growth of $Sr_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$ thin films prepared by sol–gel process*, Mater. Res. Soc., **606** (2000a) 181–186.
- [14] K. Nishio, C. Kudo, T. Nagahama, T. Manabe, I. Yamaguchi, Y. Watanabe, T. Tsuchiya, *Preparation and characterization of epitaxial Bi_2WO_6 thin films prepared by sol–gel process*, Mater. Res. Soc., **623** (2000b) 377–382.
- [15] T. Kodaira, K. Nishio, I. Yamaguchi, S. Suzuki, K. Tsukada, T. Tsuchiya, *Synthesis and properties of highly conductive thin films as buffer layer from sol–gel process*, J. Sol–Gel Sci. Tech., **26** (2003) 1049–1053.
- [16] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, *Investigation of the permeation behavior and stability of a oxygen membrane*, J. Membr. Sci., **172** (2000) 177–188.
- [17] N. Viart, M.R. Plouet, D. Muller, G. Pourtoy, *Synthesis and characterization of Co/ZnO nanocomposites: towards new perspectives offered by metal/piezoelectric composite materials. Thin Solid Films*, **437** (2002) 1–9.

-
- [18] Z. Surowiak, D. Bochenek, D. Machura, E. Nogas-Ćwikiel, M. Płońska, B. Wodecka-Duś, *Processing, properties and possibility of applications of the ferroelectric electroceramics Part I Synthesis of ceramic ferroelectrics powders*, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Materiały Ceramiczne, **58**(4) (2006) 120-130.
- [19] A.W. Xu, Y. Gao, H.Q. Liu, *The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles.*, J. Catal., **207** (2002) 151-157.
- [20] P.D. Spagnol, J.A. Varela, M.A.Z. Bertochi, B.D. Stojanovic, S.M. Tebcherani, *Effect of precursor solution on the formation of perovskite phase of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ thin films*, Thin Solid Films, **410** (2002) 177-182.
- [21] M. Liu, D. Wang, *Preparation of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}O_{3-x} thin films, membranes, and coating on dense and porous substrates*, J. Mater. Res., **10** (1995) 3210-3221.
- [22] S.V. Petrenko, K.A. Lyashchenko, I.M. Karataeva, A.P. Mozhaev, *Solubility diagram of the yttrium nitrate–barium nitrate–copper(2+) nitrate–water system at 25°C, constructed on the basis of calculation–experimental method*. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, **35** (1990a) 1857-1859.
- [23] Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura, Y. Ohya, *Photoconductivity of ultrathin zinc oxide films*. Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 6611-6615.
- [24] S.A.M. Lima, F.A. Sigoli, M.R. Davolos, M.Jr. Jafelicci, *Europium(III)-containing zinc oxide from Pechini method*. J. Alloys Compounds, **344** (2002) 280-284.
- [25] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, *Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen membrane*, J. Membr. Sci., **172** (2000) 177-188.
- [26] H.U. Anderson, M.J. Pennell, J.P. Guha, *Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders*, Adv. Ceram., **21** (1987) 91-98.
- [27] M. Arima, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, *Polymerized complex route to barium titanate powders using barium–titanium mixed-metal citric acid complex*, J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996) 2847-2856.
- [28] M. Kakihana, T. Okubo, M. Arima, O. Uchiyama, M. Yashima, M. Yoshimura, Y. Nakamura, *Polymerized complex synthesis of perovskite lead titanate at reduced temperatures: Possible formation of heterometallic (Pb,Ti)-citric acid complex*, Chem. Mater. **9** (1997) 451-456.
- [29] M.P. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.*, US Patent 3, 330, 697 (1967).
- [30] Z. Surowiak, K. Osińska, D. Czekaj, *Structure and physical properties of nano-structured Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ piezoceramics*, Proc.SPIE, **4413** (2001) 163-168.
- [31] M.P.F. Grac, P.R. Prezas, M.M. Costa and M.A. Valente, *Structural and dielectric characterization of LiNbO₃ nano-size powders obtained by Pechini method*, J. Sol-Gel Sci. Technol., **64** (2012) 78–85.
- [32] X.M. Liu, W.L. Gao and B.M. Ji, *Synthesis of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ nanoparticles by modified Pechini method and their enhanced rate capability*, J. Sol-Gel Sci. Technol., **61** (2012) 56–61.

-
- [33] J.G Lee and Y.G. Shul, *Physical and electrochemical properties of $(La_{0.3}Sr_{0.7})_{0.93}TiO_3$ synthesized by Pechini method as an anode material for solid oxide fuel cells*, J. Sol-Gel Sci. Technol., **69** (2014) 148–154.
- [34] F.J. Guaita, H. Beltran, E. Cordoncillo, J.B. Carda, P. Escribano, *Influence of the precursors on the formation and the properties of $ZnFe_2O_4$* , J. Eur. Ceram. Soc., **19** (1999) 363-372.
- [35] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, R.G. Gupta, *High-resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method*, J. Magn. Mater., **192** (1999) 271-276.
- [36] N. Uekawa, K. Kaneko, *Iron oxide films of a spinel structure from thermal decomposition of metal ion citrate complex*, J. Mater. Res., **14** (1999) 2002-2006.
- [37] H. Mazaki, M. Kakihana, H. Yasuoka, *Complex susceptibility of $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_y$ from citrate sol-gel precursors*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **30** (1991) 38-42.
- [38] M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, H. Yasuoka, L. Börjesson, *Polymerized complex synthesis and intergranular coupling of Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O superconductors characterized by complex magnetic susceptibility*, J. Appl. Phys. **71** (1992) 3904-3910.
- [39] Z.S Peng, Z.Q. Hua, Y.N. Li, J. Di, J. Ma, Y.M. Chu, W.N. Zhen, Y.L. Yang, H.J. Wang, Z.X. Zhao, *Synthesis and properties of the Bi-based superconducting powder prepared by the Pechini process*, J. Supercond., **11** (1998) 749-754.
- [40] P.N. Lisboa, A.W. Mombru, H. Pardo, W.A. Ortiz, E.R. Leite, *Influence of processing conditions on the crystal structure and magnetic behavior of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-\delta}$ samples*. J. Phys. Chem. Solids, **64** (2003) 583-591.
- [41] V. Petrykin and M. Kakihana, Chapter 4: *Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors*, in Handbook of Sol–Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications Vol. I. *Sol–Gel Processing* (ed. H. Kozuka), Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2005).
- [42] C. Marcilly, B. Delmon, A. Sugier, *New process for obtaining finely divided homogeneous oxides of many elements*, France Patent 110, 438 (1967).
- [43] P. Courty, H. Ajot, C. Marcilly, *Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme tres divisee obtenus par decomposition thermique de precurseurs amorphes*, Powder Technology **7** (1973) 21-38.
- [44] D.L. West, D.A. Payne, *Preparation of $0,95Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3*0,05BaTiO_3$ ceramics by an aqueous citrate-gel route*, J. Am. Ceram. Soc., **86** (2003) 192-194.
- [45] E.E. Sileo, R. Rotelo, S.E. Jacobo, *Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method*, Physica B, **320** (2002) 257-260.
- [46] A.M. Duprat, P. Alphonse, C. Sarda, A. Rousset, *Nonstoichiometry-activity relationship in perovskitelike Manganites*, Mater. Chem. Phys., **37** (1994) 76-81.
- [47] Y. Sato, K. Yoshioka, V.V. Petrykin, M. Kakihana, Y. Tanaka, A. Yamaguchi, T. Katsumata, H. Yasuoka, *Effects of Ca doping and oxygen ordering in Cu–O chains on the superconducting*

-
- properties of $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{2-x-y}La_{x+y})Cu_3O_{7+d}$ prepared by amorphous metal complex method, *Physica C*, **378** (2002) 160-166.
- [48] M. Kakihana, M. Tada, M. Shiro, V. Petrykin, M. Osada, Y. Nakamura, *Structure and stability of water soluble $(NH_4)_8[Ti_4(C_6H_4O_7)_4(O_2)_4]8H_2O$* , *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 891-894.
- [49] Y. Narendar, G.L. Messing, *Synthesis, Decomposition and crystallization characteristics of peroxocitrate-niobium: An aqueous niobium precursor*, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 580-587.
- [50] M. Zaharescu and L. Predoana, Chapter 8: *Oxide Powders and Ceramics*, in *The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications Vol. I. Synthesis and Processing* (ed. D. Levy and M. Zayat), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2015).
- [51] Q. Zhang, D. Sando, V. Nagarajan, *Chemical route derived bismuth ferrite thin films and nanomaterials*, *J Mater Chem C* **4** (19) (2016) 4092–4124.
- [52] B. Jiang, J. Iocozzia, L. Zhao, H. Zhang, Y-W. Harn, Y. Chen, Z.Lin, *Barium titanate at the nanoscale: controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties*, *Chem Soc Rev* **48** (4) (2019) 1194–1228.
- [53] M. Guglielmi, *From past research experiences looking to the future of sol–gel*, *J Sol-Gel Sci Technol* **95** (3) (2020) 494–502.
- [54] Hui Yang, Mankang Zhu, Yue Li, *Industrial and Technological Applications of Sol-Gel and Hybrid Materials*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Springer Nature (2022)
- [55] Q. Liu, Y. Zhou, L. You, J. Wang, M. Shen, L. Fang, *Enhanced ferroelectric photoelectrochemical properties of polycrystalline $BiFeO_3$ film by decorating with Ag nanoparticles*, *Appl Phys Lett* **108** (2) (2016) 022902.
- [56] B. Peng, Q. Zhang, Y. Lyu, L. Liu, X. Lou, C. Shaw, H. Huang, Z. Wang, *Thermal strain induced large electrocaloric effect of relaxor thin film on $LaNiO_3/Pt$ composite electrode with the coexistence of nanoscale antiferroelectric and ferroelectric phases in a broad temperature range*, *Nano Energy* **47** (2018) 285–293.
- [57] N. Sun, Y. Li, Q. Zhang, X. Hao, *Giant energy-storage density and high efficiency achieved in $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-Bi(Ni_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ thick films with polar nanoregions*, *J Mater Chem C* **6** (40) (2018) 10693–10703.
- [58] B. Peng, Q. Zhang, B. Gang, G. Leighton, C.P. Shaw, S.J. Milne, B. Zou, W. Sun, H. Huang, Z. Wang, *Phase-transition induced giant negative electrocaloric effect in a lead-free relaxor ferroelectric thin film*, *Energy Environ Sci* **12**(5) (2019) 1708–1717.
- [59] Peter Capper (ed.) *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical & Optoelectronic Materials*, John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-85142-5 (2005).
- [60] K. Wójcik, *Wpływ defektów sieci krystalicznej na właściwości optyczne i fotoelektryczne niektórych materiałów o strukturze typu perowskitu*, Uniwersytet Śląski, Katowice (1990).
- [61] Hans J. Scheel and Peter Capper (ed.), *Crystal Growth Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).

-
- [62] D. Elwell, H.J. Scheel, *Crystal Growth from High Temperature Solution*, Academic, London (1975).
- [63] H.J. Scheel, *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 1a, ed. by D.T.J. Hurle, Elsevier, Amsterdam, pp. 1–41, Chap. 1(1993).
- [64] J.C. Brice, *Crystal Growth Processes*, Wiley (1986).
- [65] D.T. J. Hurle (ed.), *Handbook of Crystal Growth*, North Holland / Elsevier – kilka tomów z artykułami przeglądowymi nt. wielu metod wzrostu (1995).
- [66] J. Żmija, *Teoria wzrostu kryształów*, PWN (1988).
- [67] E. Fraś, *Kryształizacja metali i stopów*, PWN (1992).
- [68] H. J. Scheel and T. Fukuda (ed.), *Crystal Growth Technology*, John Wiley & Sons (2003).
- [69] R.A. Laudise, *The Growth of Single Crystals*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1970).
- [70] B.M.R. Wanklyn, *Practical aspects of flux growth by spontaneous nucleation. In: Crystal Growth, Vol.1*, ed. by B.R. Pamplin (Pergamon, Oxford 1974) pp. 217–288.
- [71] V.V. Timofeeva, *Growth of Crystals from High Temperature Solutions*, Nauka, Moscow (1975).
- [72] W. Tolksdorf, *Flux growth. In: Handbook of Crystal Growth-Bulk Crystal Growth, Vol.2*, ed. by D.T.J. Hurle (North-Holland, Amsterdam 1994) p. 563, Chap. 10.
- [73] J. Żmija, *Otrzymywanie monokryształów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1988.
- [74] M.E. Lines and A.M. Glass, *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [75] J. Hańderek, *Wstęp do fizyki ferroelektryków*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1971.
- [76] N.Ortega, A. Kumar, J.F. Scott, D.B. Chrisey, M. Tomazawa, S. Kumari, et al, *Relaksor-ferroelectric superlattices: high energy density capasitors*, J. Phys.Condens. Matter., **24** (2012) 445901.
- [77] *Zagadnienia Fizyki Dielektryków*, praca zbiorowa pod red. doc.dra hab. Teodora Krajewskiego, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa (1970).
- [78] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*, North Holland, Amsterdam (1999).
- [79] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa (1999).
- [80] A. Safari, R.K. Panda, V.F. Janas, *Ferroelectricity: Materials, characteristics and applications*, Key Engineering Materials, **122** (1996) 35-70.
- [81] H. Schmid, *Multiferroic magnetoelectrics*, Ferroelectrics, **162** (1994) 317.
- [82] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B.Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures*, Science, **299**, 5613 (2003) 1719- 22.
- [83] G. Catalan, J. F. Scott, *Physics and applications of bismuth ferrite*, Adv. Matter, **21**, 24 (2009) 2463-85.
- [84] T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, *Magnetic field induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric GdMnO₃ and TbMnO₃ compounds*, Phys Rev B., **72** (10) (2005) 100102.

-
- [85] Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, Y. Tokura, *Magnetic field induced ferroelectric state in DyFeO₃*, Phys. Rev. Lett., **101** (2008) 097205.
- [86] Z.Y. Zhao, X.M. Wang, C. Fan, W. Tao, X.G. Liu, W.P. Ke, F. B. Zhang, X. Zhao, and X. F. Sun, *Magnetic phase transition and magneto-electric coupling of GdFeO₃ single crystals probed by low-temperature heat transport*, Phys Rev B., **83** (1) (2011) 014414.
- [87] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Magnetic control of ferroelectric polarization*, Nature, **426** (2003) 55.
- [88] P. Borisov, A. Hochstrat, X. Chen, W. Kleemann and C. Binek *Magnetolectric Switching of Exchange Bias*, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 117203.
- [89] W. Eerenstein, N. Mathur, and J. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*, Nature , **442** (2006) 759.
- [90] Y. Tokura , S. Seki, *Multiferroics with spiral spin orders*, Adv. Mater. ,**22** (14) (2010) 1554-65.
- [91] A.S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology*, Mater. Res. Innov., **4** (1) (2000) 3-26.
- [92] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure*, Nature, **395** (6703) (1998) 677-680.
- [93] Shintaro Hisatake, Yuko Nakase, Kyoji Shibuya, and Tetsuro Kobayashi, *Generation of flat power-envelope terahertz-wide modulation sidebands from a continuous-wave laser based on an external electro-optic phase modulator*, Opt. Lett. **30** (2005) 777-779.
- [94] K. Bhoi, H.S. Mohanty, M.F. Abdullah, D.K. Pradhan, S.N. Babu, A.K. Singh, P.N. Vishwakarma, A. Kumar, R. Thomas & D.K. Pradhan, *Unravelling the nature of magnetoelectric coupling in room temperature multiferroic particulate (PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃)-(Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_{1.7}Mn_{0.3}O₄) composite.*, Sci. Rep., **11** (2021) 3149.
- [95] G.A. Smolenskii, A.I. Arganovskaya, S.N. Popov and V.A. Isupov, *New multicomponent ferroelectrics*, Sov. Phys.-Tech., **28** (1958) 2152.
- [96] G.A. Smolenskii, A.I. Arganovskaya, V.A. Isupov, *New ferroelectrics of complex composition.III. Pb₂MgWO₆, Pb₃Fe₂WO₉ and Pb₂FeTaO₆*, Fiz.Tverd. Tela 1(6) (1959) 990-992.
- [97] D. Bochenek, R. Skulski, P. Niemiec, D. Brzezińska , K. Rogacki, *The Magnetic and electric measurements of the multiferroic PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ ceramics obtained using hot uniaxial pressure method*, Arch. Metall. Mater. **63** (3) (2018) 1243-1247.
- [98] S. P. Kubrin, I. P. Raevski , A. A. Gusev , V. P. Isupovc , C.-C. Choud, V. V. Titov , D. A. Sarychev , S. I. Raevskaya , M. Y. Zekhtser, and M. A. Malitskaya, *Mössbauer Study of the Mechanical Activation Effect on the Magnetic Properties of PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O₃* , Crystallography Reports, **65** (3) (2020) 343–346.

-
- [99] P. Kour, S.K. Pradhan, R. Pandey, R.K. Singh, P. Kumar and M. Kar, *Effect of Fe Concentration on Ferroelectric and Magnetic Properties of Lead Iron Niobate*, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, **49** (2020) 9.
- [100] X. Li, C. Tao, S. Nie, X. Ren, H. Xu, H. Luo, K.H. Lam, , X. Jiang, Z. Guo, *Investigation of the dielectric relaxation mechanisms for $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ single crystal based on the universal relaxation law*, Physica B: Physics of Condensed Matter, **624** (2022) 413394.
- [101] M.A. Green, A. Ho-Baillie and H.J. Snaith, *The emergence of perovskite solar cells*, Nat. Photonics, **8** (2014) 506-514.
- [102] V. V. Shvartsman , H. Bouyanfif , A. Schmitz , G. Bacher , S. Olthof , S. Sirotinskaya , N. Benson and D. C. Lupascu, *Band Gap of $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition*, Materials, **14** (2021) 6841.
- [103] V.A Bokov, I.E. Mylnikova, G.A. Smolenskii, *Ferroelectric antiferromagnets.*, Sov Phys JETP, **15** (1962) 447-9.
- [104] S. Nomura, H. Takabaya, T. Nakagawa, *Dielectric and magnetic properties of $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$* , Jpn. J. Appl. Phys., **7** (6) (1968) 600-604.
- [105] T. Watanabe and K. Kohn, *Magnetoelectric effect and low temperature transition of $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ single crystal*, Phase Transitions **15** (1) (1989) 57-68.
- [106] W. Brixel, J.P. Rivera, A. Steiner, H. Schmid, *Magnetic-field induced magnetoelectric effects (ME) in the perovskite Pb_2CoWO_6 and Pb_2FeTaO_6* , Ferroelectrics, **79** (1988) 495-498.
- [107] S. Vasala, M. Karppinen, *$A_2B'B''O_6$ perovskites: A review*, Progress in Solid State Chemistry **43** (21) (2015) 1-36.
- [108] A. A. Bokov, S. M. Emelyanov, *Electrical properties of $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ crystals*, Physica Status Solidi b, **164** (2) (1991) 109-112.
- [109] N. Benkhaled, M. Djermouni, A. Zaoui, I. Kondakova, R. Kuzian, R. Hayn, *Magnetic properties of the multiferroic double perovskite lead iron niobate: Role of disorder*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **515** (2020) 167309.
- [110] B.C. Woo and B.K. Kim, *Effects of Niobium Addition on the Relaxor Ferroelectric Properties and Ordering Structures of Lead Iron Tantalates*, Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) 6037–6040.
- [111] R. Martinez, R. Palai, H. Huhtinen, J. Liu, J.F. Scott, R.S. Katiyar, *Nanoscale ordering and multiferroic behavior in $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$* , Phys.Rev. B, **82** (13) (2010) 134104.
- [112] R. K. Mishra, R. N. P. Choudhary, and A. Banerjee, *Bulk permittivity, low frequency relaxation and the magnetic properties of $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics*, J. Phys.: Condens. Matter **22** (2) (2009) 025901.
- [113] A. Kumar, R. S. Katiyar, C. Rinaldi, S. G. Lushnikov and T.A. Shaplygina, *Glasslike state in $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ single crystal*, Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 232902.
- [114] R. O. Kuzian, I. V. Kondakova, A. M. Dare' and V. V. Laguta, *Magnetic interactions in disordered perovskite $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ and related compounds. Dominance of nearest-neighbor interaction*, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., **89** (2014) 024402.

- [115] VA. Stephanovich and V. V. Laguta, *Transversal spin freezing and re-entrant spin glass phases in chemically disordered Fe-containing perovskite multiferroics*, Phys. Chem. Chem. Phys., **18** (2016) 7229.
- [116] A. Kania, S. Miga, E. Talik, I. Gruszka, M. Szubka, M. Savinov, J. Prokleška, S. Kamba, *Dielectric and magnetic properties, and incipient ferroelectric pyrochlore $Pb_2Fe_{0,34}Ta_{1,84}O_{7,11}$ single crystals and ceramics*, J. Eur Ceram Soc., **36** (2016) 3369-3381.
- [117] S. Nomura, H. Takabaya, T. Nakagawa, *Dielectric and magnetic properties of $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$* , Jpn. J. Appl. Phys., **7** (6) (1968) 600-604.
- [118] V. Bonny, M. Bonin, P. Sciau, K.J. Schenk, G. Champuis, *Phase transition in disordered lead iron niobate: X-ray and synchrotron radiation diffraction experiments*, Solid State Commun., **102** (1997) 347.
- [119] N. Lampis, P. Sciau, A. Geddo Lehmann, *Rietveld refinements of the paraelectric and ferroelectric structures of $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$* , J Phys: Condens Matter, **11** (1999) 3489.
- [120] A.G. Lehmann, F. Kubel, H. Schmid, *The disordered structure of the complex perovskite $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$* , J Phys: Condens Matter, **9** (39) (1997) 8201-8212.
- [121] N. Lampis, P. Sciau and A. Geddo Lehmann, *Rietveld refinements of the paraelectric and ferroelectric structures of $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$* , J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) 2367–2378.
- [122] A. Kania, E. Talik, M. Kruczek, *X-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and dielectric studies of $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ single crystals*, Ferroelectrics, **391**(1) (2009) 114-21.
- [123] R. Havlicek, J. Poltierowa Vejpravova, D. Bochenek, *Structure and magnetic properties-like multiferroic $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$* , Journal of Physics: Conference Series **200** (2010) 012058.
- [124] E. Dul'kin, I. Gruszka, A. Kania, M. Roth, *Electric field dependences of Curie and Neel phase transition temperatures in magnetoelectric relaxor multiferroic $Pb(Fe_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ crystals seen via acoustic emission*, Phys Status Solidi B, **253** (4) (2016) 738-43.
- [125] H. Sim, D.C. Peets, S. Lee, T. Kamiyama, K. Ikeda, T. Otomo, S.-W. Cheong and Je-Geun Park, *High-resolution structure studies and magnetoelectric coupling of relaxor multiferroic $Pb(Fe_{0,5}Nb_{0,5})O_3$* , Phys Rev B., **90** (21) (2014) 214438.
- [126] A. Falqui, N. Lampis, A. Geddo-Lehmann, G. Pinna, *Low temperature magnetic behavior of perovskite compounds $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ and $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$* , J. Phys. Chem B, **109** (48) (2005) 22967-70.
- [127] R. Blinc, P. Cevc, A. Zorko, J. Holc, M. Kosec, Z. Trontelj, J. Pirnat, N. Dalal, V. Ramachandran, J. Krzystek, *Electron paramagnetic resonance of magnetoelectric $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$* , J. Appl. Phys., **101** (2007) 033901.
- [128] I.P. Raevski, M.S. Molokeeov, S.V. Misyul, E.V. Eremin, A.V. Blazhevich, S.P. Kubrin, D. A. Sarychev, V. V. Titov, Haydn Chen, C. C. Chou, S. I. Raevskaya, M. A. Malitskaya, *Studies of ferroelectric and magnetic phase transition in multiferroic $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$* , Ferroelectrics, **475** (1) (2015) 52-60.

-
- [129] N. Benkhaled, M. Djermouni, A. Zaoui, I. Kondakova, R. Kuzian, R. Hayn, *Magnetic properties of the multiferroic double perovskite lead iron niobate: Role of disorder*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **515** (2020) 167309.
- [130] Yashima, S. Matsuyama, R. Sano, M. Itoh, K. Tsuda, D. Fu, *Structure of ferroelectric silver niobate AgNbO_3* , Chem. Mater. **23** (2011) 1643-1645.
- [131] M. Yashima, S. Matsuyama, *Origin of the ferroelectricity and visible light photocatalytic activity of silver niobate AgNbO_3* , J. Phys. Chem. C **116** (2012) 24902-24906.
- [132] U. Farid, A. S. Gibbs and B. J. Kennedy, *Impact of Li doping on the structure and phase stability in AgNbO_3* , Inorg. Chem. **59** (2020) 12595-12607.
- [133] A. Kania, *An additional phase transition in silver niobate AgNbO_3* , Ferroelectrics, **205** (1998) 19-28.
- [134] A. Ratuszna, J. Pawluk, A. Kania, *Temperature evolution of the crystal structure of AgNbO_3* , Phase Transit., **76** (2003) 611-620.
- [135] P. Sciau, A. Kania, B. Dkhil, E. Suard, A. Ratuszna, *Structural investigation of AgNbO_3 phases using X-ray and neutron diffraction*, J. Phys. Condens. Matter., **16**, (2004) 2795.
- [136] I. Levin, V. Krayzman, J. C. Woicik, J. Karapetrova, T. Proffen, M. G. Tucker, I. M. Reaney, *Structural changes underlying the diffuse response in AgNbO_3* , Phys. Rev. B, **79** (2009) 14.
- [137] H. U. Khan, I. Sterianou, J. Miao, J. Pokorny, I. M. Reaney, *The effect of Li-substitution on the M-phases of AgNbO_3* , J. Appl. Phys., **111** (2012) 024107.
- [138] Y. Tian, L. Jin, H. F. Zhang, Z. Xu, X. Y. Wei, E. D. Politova, S. Y. Stefanovich, N. V. Tarakina, I. Abrahams, H. X. Yan, *High energy density in silver niobate ceramics*, J. Mater. Chem. A **4** (44) (2016) 17279-17287.
- [139] A. Kania, *$\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solution – dielectric properties and phase transitions*, Phase Transit. **3** (1983) 131-140.
- [140] J. Petzelt, S. Kamba, E. Buixaderas, V. Bovtun, Z. Zikmund, A. Kania, V. Koukal, J. Pokorn, J. Polivka, V. Pashkov, G. Komandin and A. Volkov, *Infrared and microwave dielectric response of the disordered antiferroelectric $\text{Ag}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$ system*, Ferroelectrics, **223** (1999) 235-246.
- [141] A. A. Volkov, B. P. Gorshunov, G. Komandin, W. Fortin, G. E. Kugel, A. Kania, J. Grigas, *High-frequency dielectric spectra of AgTaO_3 – AgNbO_3 mixed ceramics*, J. Phys. Condens. Matter., **7** (1995) 785.
- [142] M. Valant and D. Suvorov, *New high permittivity $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ microwave ceramics: Part II, Dielectric characteristic*, J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 88-93.
- [143] E. Palaimienė, J. Macutkevič, J. Banys, Irena Gruszka, Antoni Kania, *Broadband and infrared spectroscopy of $\text{Ag}_{0.98}\text{Li}_{0.02}\text{NbO}_3$ ceramics*, Lith. J. Phys., **60**, 4, (2020) 247-252.
- [144] A. Kania, *Dielectric properties of $\text{Ag}_{1-x}\text{A}_x\text{NbO}_3$ (A: K, Na and Li) and $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solutions in the vicinity of diffuse phase transition*, J Phys. Appl. Phys., **34** (2001) 1447.
- [145] Y. Sakabe, T. Takeda, Y. Ogiso, N. Wada, *Ferroelectric properties of (Ag, Li)(Nb, Ta)O-3 ceramics*, Japan. J. Appl. Phys., **42** (2001) 5675.

- [146] D. Fu, M. Endo, H. Taniguchi, T. Taniyama, S. Koshihara and M. Itoh, *Piezoelectric properties of lithium modified silver niobate perovskite single crystals*, Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 172905.
- [147] D. Fu, M. Endo, H. Taniguchi, T. Taniyama, M. Itoh, S. Koshihara, *Ferroelectricity of Li-doped silver niobate (Ag, Li)NbO₃*, J Phys.: Condens. Matter, **23** (2011) 075901.
- [148] T. Takeda, Y. Takahashi, N. Wada, Y. Sakabe, *Effects of substitution of Na and K ions for Ag ion in (AgLi)NbO₃ ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) 6023.
- [149] A. Saito, S. Uraki, H. Kakemoto, T. Tsurumi, S. Wada, *Growth of lithium doped silver niobate single crystals and their piezoelectric properties*, Mat.Sci. Eng. B, **120** (2005) 166.
- [150] E. Palaimiene, J. Macutkevicius, A. Kezionis, J. Banys, I. Gruszka, J. Koperski, A. Kania, *Dielectric properties and infrared spectra of Ag_{0.92}Li_{0.08}NbO₃ ceramics*, Solid State Commun., **32** (2021) 114338.
- [151] V. Porokhonsky, V. Bovtun, S. Kamba, E. Buixaderas, J. Petzelt, A. Kania, S. Miga, Y. Yakimenko, *Microwave dielectric properties of the Ag_{1-x}Li_xNbO₃ (x = 0 divided by 0,06) ceramics*, Ferroelectrics, **238** (2000) 137-138.
- [152] A. Kania, S. Miga, *Preparation and dielectric properties of Ag_{1-x}Li_xNbO₃ (ALN) solid solutions ceramics*, Materials Science and Engineering B, **86** (2001) 128-133.
- [153] S. Wada, S. Uraki, H. Kakemoto, T. Tsurumi, *Growth of silver niobate single crystals and their dielectric properties*, J Ceram.Soc. Jpn. Suppl., **112** (2004) 780-784.
- [154] K.H. Ryu, J.A. Cho, T.K. Song, M.-H. Kim, S. -S. Kim, H.-S Lee, S.J. Jeong, J.S. Song, K.S. Choi, *Microstructure and piezoelectric properties of lead free niobate ceramics*, Ferroelectrics, **338** (2006) 57-63.
- [155] S. Wada, A. Saito, T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, *Growth of Silver lithium niobate single crystals and their piezoelectric properties*, Ferroelectrics, **345** (2007) 64-71.
- [156] Y. Tian, L. Jin, H.F. Zhang, Z. Xu, X.Y. Wei, E.D. Politova, S.Y. Stefanovich, N.V. Tarakina, I. Abrahams, H.X. Yan, *High energy density in silver niobate ceramics*, J. Mater Chem. A, **4** (44) (2016) 17279-17287.
- [157] NN. Luo, K. Han, MJ. Cabral, XZ. Liao, SJ. Zhang, CZ. Liao, GZ. Zhang, XY. Chen, Q. Feng, J-F. Li, YZ. Wei, *Constructing phase boundary in AgNbO₃ antiferroelectrics: pathway simultaneously achieving high energy density and efficiency*, Nat. Commun. **11** (1) (2020)
- [158] J. Macutkevicius, J. Banys and A. Kania, *Electrical Conductivity and Dielectric Relaxation in Ag_{1-x}Li_xNbO₃ Crystals*, **12** (2022) 158.
- [159] S.E. Park, T.R. Shrout, *Ultra-high strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals*, J. Appl. Phys. **82** (1997) 1804.
- [160] L. Bellaiche and D. Vanderbilt, *Intrinsic Piezoelectric Response in Perovskite Alloys: PMN-PT versus PZT*, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 1347.

- [161] S. Yasuyoshi, T. Hisaaki, T. Toshihiko, N. Tatsuhiko, T. Kazumasa, H. Takahiko, N. Toshiatsu & N. Masaya, *Lead-free piezoceramics*, *Nature* **432** (2004) 84–87.
- [162] T. R. Shrout & S. J. Zhang, *Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?*, *J Electroceram*, **19** (2007) 111–124.
- [163] L. Zhao, Q. Liu, J. Gao, S. Zhang, J. F. Li, *Lead-free antiferroelectric silver niobate tantalate with high energy storage performance*, *Advanced Materials*, **29** (31) (2017) 1701824.
- [164] Z.N. Yan, D. Zhang, X.F. Zhou, H.Qi, H.Luo, K.C. Zhou, *Silver niobate based lead-free ceramics with high Energy storage density*, *Journal of Material Chemistry A*, **7** (2019) 10702-10711.
- [165] N.N. Luo, K. Han, F.P. Zhuo, C. Xu, G.Z. Zhang, L.J. Liu, X.Y. Chen, C.Z. Hu, H. F. Zhou, Y.Z. Wei, *Aliovalent, A-site engineered AgNbO₃ lead-free antiferroelectric ceramics toward superior energy storage density*, *J. Mater. Chem. A*, **7** (2019) 14118.
- [166] Y. Tian, L. Jin, Q.Y. Hu, K. Yu, Y.Y. Zhuang, Giuseppe Viola, Isaac Abrahams, Zhuo Xu, Xiaoyong Wei, Haixue Yan, *Phase transitions in tantalum-modified silver niobate ceramics for high power energy storage*, *J. Mater. Chem. A*, **7** (2019) 834.
- [167] S.B. Majumder, S. Bhattacharyya, R.S. Katiyar, A. Manivannan, P. Dutta, M.S. Seehra, *Dielectric and magnetic properties of sol-gel derived lead iron niobate ceramics*, *J Appl Phys.*, **99** (2) (2006) 024108.
- [168] H. Brunckova, L. Medvecký, J. Mihalik, J. Durisin, *Effect of Pb excess in sol-gel process on phase composition in PFN ceramics*, *Ceram Int.*, **35** (2) (2009) 763-9.
- [169] Q.X. Su, J. Zhou, K.M. Moulding, D.J. Barber, *Formation of Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ thin films by sol-gel processing*, *Mater Lett.*, **28** (1-3) (1996) 183-8.
- [170] D. Bochenek, R. Zachariasz, *Sol-gel method to obtain the ferroelectromagnetic ceramics (Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃) for micromachanotronic applications*, *Materialwiss Werkst.*, **46** (3) (2015) 294-9.
- [171] Q. Liu, G.H. Yi, D.J. Barber, *Oriented nano-structured Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ thin films on SrTiO₃ (100) substrates by a sol-gel technique*, *Mater Lett.*, **38** (4) (1999) 239-44.
- [172] L. Cao, L. Li, P. Zhang, H. Wu, *Synthesis and characterization of sol-gel derived Ag(Nb, Ta)O₃ nanopowder*, *J Sol-Gel Sci Technol*, **51**(2) (2009) 251-254.
- [173] L. Cao, L. Li, P. Zhang, H. Wu, Q. Liao, *Synthesis and dielectric properties of Ag(Nb_{0.6}Ta_{0.4})O₃ ceramics prepared by solid-state and sol-gel methods*, *J Mater Sci* **44** (2009) 5919–5925.
- [174] L. Cao, B. Teng, D. Zhong, *Effects of experimental parameters on characterization of AgNb_{1-x}Ta_xO₃ materials by a modified sol-gel route*, *J Sol-Gel Sci Technol*, **64** (2012) 678–683.
- [175] I. Gruszka, A. Kania, E. Talik, M. Szubka, S. Miga, J. Klimontko, J. Suchanicz, *Characterization of multiferroic PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ and PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O₃ ceramics derived from citrate polymeric precursors*, *J Am. Ceram. Soc.*, **102** (3) (2019) 1296-1308.
- [176] N. Uekawa, T. Kudo, F. Mori, Y. J. Wu, K. Kakegawa, *Low-temperatures synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol*, *J Colloid Interface Sci.*, **264** (2) (2003) 378-84.

-
- [177] A.D. Li, J.Z. Kong, H.F. Zhai, J.B. Cheng, H. Li, D.Wu, *Synthesis, characterization and applications of water-soluble tantalum carboxylate precursors via a flux method*, J. Amer Ceram Soc., **92** (9) (2009) 1959-65.
- [178] E.C.F. Souza, A.Z. Simoes, M. Cilence, E. Longo J.A. Varela, *The effect of Nb doping on ferroelectric properties of PZT thin films prepared from polymeric precursors*, Mater Chem Phys., **88** (1) (2004) 155-9.
- [179] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, str.1, wydanie trzecie, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2003)
- [180] W.Z. Zhu, A. Kholkin, P.Q. Mantas, J.L. Baptista, *Preparation and characterization of $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ relaxor ferroelectric*, J Eur Ceram Soc., **20** (12) (2000) 2029-34.
- [181] M. Yokosuka, *Electromechanical properties of hot-pressed $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ferroelectrics*, Jpn. J APPL Phys, **34** (1) (1995) 214-5.
- [182] R. Strumpe, D. Wagner, D. Bauerle, *Influence of bulk and interface properties on the electric transport in ABO₃ perovskites*, Phys Status Solidi(a), **75** (1) (1983) 143-54.
- [183] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A.Loidl, *Origin of apparent colossal dielectric constants*, Phys Rev B, **66** (5) (2002) 052105.
- [184] A. Kania, *Crystallographic and dielectric properties of flux grown $PbB''1/2B''1/2O_3$ (B'' : InNb, InTa, YbNb, YbTa and MgW) single crystal*, J Cryst Growth, **310** (11) (2008) 2767-73.
- [185] I. P. Raevskii, S. T. Kirillov, M. A. Malitskaya, V. P. Filippenko, S. M. Zaitsev, and L. G. Kolomin, *Phase transitions and ferroelectric properties of lead ferroniobate*, Inorg. Mater., **24** (1988) 217–220.
- [186] I. Raevski, A.A.Bokov, A.S.Bogatina, S.M.Emelyanov, M.A.Malitskaya, O.I.Prokopalo, *Electric properties in the range of ferroelectric phase transitions in $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ crystals and ceramics*, Ferroelectrics, **126** (1) (1992) 191-196.
- [187] I.P. Raevskii, V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov, M. A. Malitskaya, S. A. Bogatina, and L. A. Shilkina, *Growth and Study of $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ Single Crystals*, Crystallography Reports, **47**(6) (2002) 1007–1011.
- [188] A.A. Gusev, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, E.G. Avvakumov, V.P. Isupov, I.P. Raevski, H.Chen, C.C. Chou, S.P. Kubrin, S.V. Titov, M.A. Malitskaya, A.V. Blazhevich, D.A. Sarychev, V.V. Stashenko, S.I. Shevtsova, *Dielectric and Mössbauer studies of $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ multiferroic ceramics sintered from mechanoactivated powders*, Ferroelectrics, **475**(1) (2015) 41-51.
- [189] M. Pawełczyk, *Phase transition in $AgTa_xNb_{1-x}O_3$ solid solution*, Phase Transitions, **8** (1987) 273-292.