



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH I TECHNICZNYCH
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

mgr inż. Mateusz Bara

PRACA DOKTORSKA

**Wpływ jonów Ti^{4+} i W^{6+} na strukturę
i właściwości elektryczne ceramiki $Bi_5Nb_3O_{15}$**

Promotor:
dr hab. Małgorzata Adamczyk–Habrajka, prof. UŚ

Promotor pomocniczy:
dr Jolanta Makowska

Sosnowiec, 2024

*Pragnę serdecznie podziękować mojej Pani promotor
dr hab. Małgorzacie Adamczyk-Habrajskiej, prof. UŚ
za ogromne pokłady cierpliwości, wsparcie merytoryczne
oraz wszelką pomoc, której udzieliła mi w trakcie
przygotowywania niniejszej pracy doktorskiej.*

*Dziękuję Pani **dr Jolancie Makowskiej**
za opiekę naukową, wielką motywację,
chęć dzielenia się doświadczeniem naukowym
oraz za poświęcony czas.*

*Dziękuję Pani **dr Katarzynie Osińskiej,**
za życzliwość, cenne uwagi oraz wskazówki
dotyczące aspektów chemicznych i technologicznych.*

*Dziękuję Pani **dr hab. Małgorzacie Karolus, prof. UŚ**
za poświęcony czas oraz nieocenioną pomoc
podczas wykonywania analizy rentgenowskiej.*

*Dziękuję najbliższym, mojej rodzinie i przyjaciołom,
za ich nieustającą wiarę we mnie, wsparcie emocjonalne
oraz wyrozumiałość w trudnych momentach.*

SPIS TREŚCI

1	WPROWADZENIE	4
2	CZEŚĆ TEORETYCZNA	6
2.1	MATERIAŁY O STRUKTURZE TYPU PEROWSKITU	6
2.2	CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW O STRUKTURZE WARSTWOWEJ	9
2.2.1	<i>Fazy Aurivilliusa</i>	9
2.2.2	<i>Bizmutowe tlenki o warstwowej strukturze perowskitopodobnej (BLPO)</i>	12
2.2.3	<i>Bizmutowe tlenki o mieszanej warstwowej strukturze perowskitopodobnej (M-BLPO)</i>	16
2.2.4	<i>BNO oraz BNTW jako materiały M-BLPO</i> $m = 1.5$	20
2.3	METODYKA BADAŃ.....	32
2.3.1	<i>Analiza termiczna</i>	32
2.3.2	<i>Dyfrakcja rentgenowska</i>	35
2.3.3	<i>Gęstość względna</i>	41
2.3.4	<i>Badania mikrostruktury oraz składu chemicznego</i>	42
2.3.5	<i>Badania dielektryczne</i>	46
2.3.6	<i>Spektroskopia impedancyjna oraz przewodnictwo stałoprądowe</i>	50
2.4	ANALIZA STANU WIEDZY Z ZAKRESU METOD WYTWARZANIA MATERIAŁÓW M-BLPO	53
3	TEZA I CEL PRACY	67
4	CZEŚĆ PRAKTYCZNA	68
4.1	PROCES TECHNOLOGICZNY	69
4.2	OPTIMALIZACJA WARUNKÓW TECHNOLOGICZNYCH WYTWARZANIA CERAMIKI $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ DOMIESZKOWANEJ JONAMI TYTANU I WOLFRAMU	75
4.2.1	<i>Analiza mikrostruktury i składu chemicznego</i>	75
4.2.2	<i>Analiza rentgenowska</i>	82
4.2.2.1	<i>Analiza fazowa oraz strukturalna materiałów $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$</i>	83
4.2.2.2	<i>Analiza fazowa oraz strukturalna materiałów $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$</i>	85
4.2.3	<i>Charakterystyka właściwości dielektrycznych</i>	88
4.2.3.1	<i>Właściwości dielektryczne ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$</i>	89
4.2.3.2	<i>Właściwości dielektryczne ceramiki $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$</i>	99
4.3	WPLYW JONÓW TYTANU I WOLFRAMU NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I DIELEKTRYCZNE CERAMIKI $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	110
4.3.1	<i>Analiza mikrostruktury i składu chemicznego</i>	110
4.3.2	<i>Rentgenowska analiza fazowa i strukturalna</i>	116
4.3.3	<i>Charakterystyka właściwości dielektrycznych</i>	119
4.4	WPLYW JONÓW TYTANU I WOLFRAMU NA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE CERAMIKI $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	138
5	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	161
6	LITERATURA	170
	STRESZCZENIE	184
	ABSTRACT	185

1 WPROWADZENIE

Współczesne materiały ceramiczne, tak tradycyjne jak i zaawansowane, stały się, obok metali i polimerów, jedną z trzech podstawowych grup materiałów naszej cywilizacji. Ceramika konstrukcyjna i funkcjonalna wkroczyła na stałe do procesów wytwarzania różnorodnych układów, zespołów, urządzeń i maszyn dzięki posiadanym, często unikatowym właściwościom. Przydatność i obszar użytecznego zastosowania ceramiki zależą w dużej mierze od jakości ich wykonania. Rosnące wymagania co do czystości, stopnia rozdrobnienia i rozkładu wielkości ziaren proszków ceramicznych przyczyniły się do rozwoju specjalnych metod ich wytwarzania.

Błyskawicznie rozwijające się technologie otrzymywania materiałów ceramicznych, jak również rosnące wymagania rynków technologicznych wymuszają nowe kierunki poszukiwań materiałów o doskonale zaprojektowanych właściwościach fizycznych. Z tego względu szerokim zainteresowaniem cieszą się materiały, których właściwości szczególnie podatne są na możliwość ich manipulacji. Na wyszczególnienie zasługują materiały o strukturze perowskitopodobnej, które są częstymi obiektami badań ze względu na ogromne możliwości aplikacyjne. Brak stechiometrii, skręcanie łańcuchów oktaedrowych czy przesunięcia atomów w strukturze są ich głównymi cechami charakteryzującymi strukturę i odróżniającymi je od perowskitów idealnych. Szerokie możliwości manipulacji tymi efektami, a co za tym idzie własnościami tych materiałów sprawiają, że tak wiele pracy poświęcono na ich rozwój. Szczególnie interesujące miejsce w rodzinie tych materiałów zajmują struktury warstwowe, w których nakładające się na siebie warstwy posiadają różną budowę. Wśród najciekawszych można wyróżnić materiały o strukturze Aurivilliusa, do których należą m.in. bizmutowe warstwowe perowskitopodobne struktury (BLPO) oraz mieszane bizmutowe warstwowe perowskitopodobne struktury (M-BLPO).

Tematyka badań przedstawionych w niniejszej dysertacji dotyczy ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3-2x}\text{Ti}_x\text{W}_x\text{O}_{15}$, będącej jednym z przedstawicieli grupy materiałów M-BLPO. W pracy podjęto próbę optymalizacji warunków technologicznych wytwarzania omawianych materiałów oraz przeprowadzono szereg badań w celu dokładnego określenia wpływu stężenia heterowalencyjnych domieszek jonów tytanu i wolframu na właściwości fizykochemiczne oraz elektryczne badanej ceramiki. Celowość wyboru materiału bazowego jako $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ uzasadniają szerokie potencjalne możliwości kształtowania jego właściwości, jak również niepełny stan wiedzy literaturowej na temat wpływu wprowadzonych modyfikatorów.

Praca została podzielona na sześć części. Pierwszą z nich jest niniejsze wprowadzenie do omawianej tematyki. Druga część, będąca kompendium literaturowym, przedstawia aktualny stan wiedzy z zakresu właściwości badanej ceramiki i zastosowanej metodyki badań. W części tej przedstawiono również dane literaturowe na temat optymalizacji procesów technologicznych wytwarzanych materiałów. W części trzeciej zawarto ogólne i szczegółowe cele pracy, jak również tezę będącą wynikiem dokonanego przeglądu literaturowego. Część czwartą stanowi część eksperymentalna, przedstawiająca zastosowany proces technologiczny oraz wyniki badań określające wpływ warunków technologicznych i wprowadzonych modyfikatorów na właściwości fizykochemiczne oraz elektryczne badanej ceramiki. Pracę kończą części zawierające najważniejsze konkluzje wynikające z analizy wykonanych badań, jak również część stanowiąca zestawienie cytowanej literatury w niniejszej rozprawie doktorskiej.

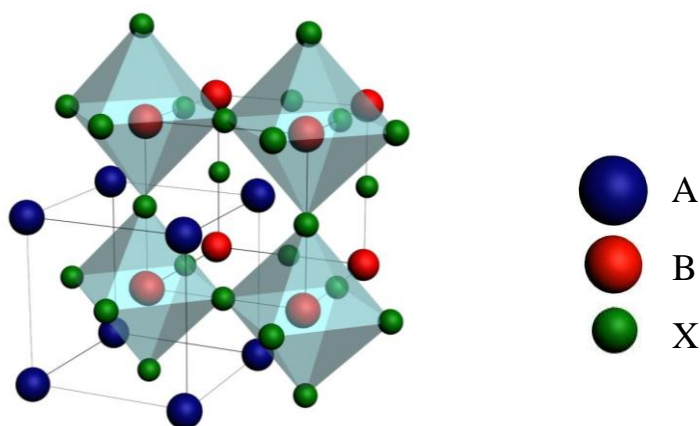
2 CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1 Materiały o strukturze typu perowskitu

Jak wspomniano we wprowadzeniu do niniejszej pracy, materiały o strukturze perowskitopodobnej są częstymi obiektami badań w nowoczesnej inżynierii materiałowej ze względu na ogromne możliwości aplikacyjne. Nazwa perowskit wywodzi się od występującego w przyrodzie minerału CaTiO_3 , nazwanego tak na cześć jego odkrywcy, rosyjskiego mineraloga, Lwa Perowskiego. Obecnie perowskity to również rodzina krystalitów o takiej samej strukturze jaką posiada CaTiO_3 [1].

Perowskity, to związki o wzorze ogólnym ABX_3 , w których A to kation o większej średnicy niż B. W komórce elementarnej naroża obsadzone są dużymi kationami A (np.: Na^{1+} , K^{1+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), na ścianach znajdują się aniony X (np.: O^{2-} , F^{1-} , Cl^{1-}), a $\frac{1}{4}$ luk oktaedrycznych wytworzonych przez aniony obsadzają małe kationy B (np.: Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mn^{4+} , Zr^{4+}) [2].

Model idealnej struktury perowskitu ma prostą budowę i często przedstawiany jest w ujęciu poliedrycznym z wyodrębnionymi oktaedrami anionów X. Aniony te umieszczone są w środkach dwunastu krawędzi sześciangu, tworząc z przyległymi atomami idealne oktaedry o kącie między wiązaniami 90° [3]. Model takiej struktury może również zostać przedstawiony jako sieć regularna centrowana ściennie, w której kationy A oraz aniony X są gęsto upakowane wzdłuż kierunku [111]. Kationy B wypełniają wolne przestrzenie powstające w rezultacie takiego upakowania [4]. Rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej typu perowskitu ABX_3 przedstawiono na Rys. 1. Materiały wykazujące taki typ struktury mogą znajdować się jedynie w stanie paraelektrycznym. Struktura ta jest wysokotemperaturową, paraelektryczną modyfikacją strukturalną ferroelektryków [5].



Rys. 1. Rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej typu perowskitu ABX_3 .

Istnieje wiele pierwiastków, które połączone ze sobą dają klasyczne struktury perowskitowe, jednak jeszcze większa jest liczba perowskitów zmodyfikowanych, tworzących struktury perowskitopodobne.

W materiałach takich miejsca A to zwykle kationy metali grupy litowców, berylowców lub lantanowców (rzadziej któregoś z metali przejściowych), co sprawia, że mogą być one obsadzone przez 24 różne pierwiastki zajmujące dwie pierwsze grupy, np. Ba, Pb, Ca oraz przez wszystkie pierwiastki o liczbie atomowej od 58 do 71. Położenia B, to kationy o liczbie koordynacyjnej równej 6, mogące być obsadzone przez 50 różnych atomów (najczęściej tytan, niob, tantal, mangan). Pozycje X oprócz tlenu mogą zajmować niemetalę grupy halogenów [6], jednak na potrzeby niniejszej pracy przyjęto do ich opisu standardowe podstawienie tych miejsc przez jony tlenu O.

Materiały o strukturze perowskitu lub strukturze perowskitopodobnej posiadają wiele cennych właściwości fizycznych i chemicznych, takich jak superprzewodnictwo - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, ferroelektryczność - BaTiO_3 , ferromagnetyzm - SrRuO_3 , wysokie przewodnictwo termiczne - LaCoO_3 czy fluorescencja - $\text{LaAlO}_3:\text{Nd}$ [2, 3]. Właściwości te determinuje zarówno skład, jak i struktura ułożenia atomów, a ich duża różnorodność po części wynika z faktu, że około 90% metalicznych pierwiastków układu okresowego może tworzyć stabilne struktury typu perowskitu. Dzięki temu znajdują zastosowanie m.in. jako półprzewodniki, katalizatory, materiały piro- i piezoelektryczne, wysokotemperaturowe superprzewodniki, materiały o gigantycznym magnetooporze, czy nawet materiały o bardzo wysokich temperaturach topnienia [2].

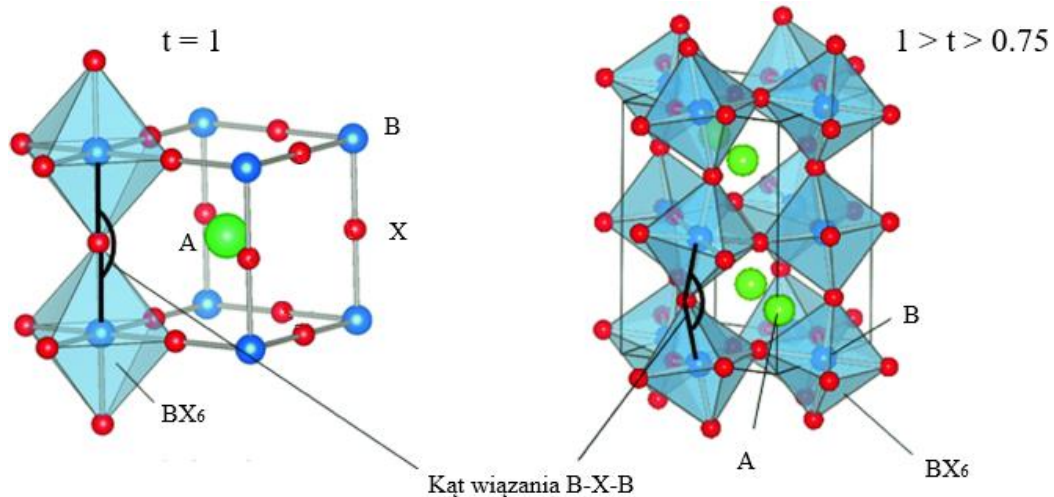
Jednym z czynników opisujących strukturę ułożenia atomów w tych materiałach jest stopień odchylenia od idealnej struktury typu perowskitu. W celu jego oszacowania wprowadzono współczynnik tolerancji t opisany wzorem (1):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1)$$

gdzie r_A , r_B , r_O oznaczają średnie promienie odpowiednich jonów.

Idealna struktura perowskitu opisana wcześniej (Rys. 1) występuje rzadko i posiada współczynnik tolerancji wysoce zbliżony do 1. Materiały te, ze względu na obsadzenie wszystkich możliwych położeń atomów atomami o silnych wiązaniach jonowych utrzymujących je na miejscu, są dielektrykami. Jednak w większości przypadków zmiana średnic jonów prowadzi do deformacji struktury, a stabilność perowskitu mieści się w granicach tolerancji $t = (0,75 - 1)$, co zilustrowano na Rys. 2. Im mniejszy współczynnik tolerancji, tym bardziej zmniejsza się kąt wiązania pomiędzy atomami, co skutkuje stopniowym

przechodzeniem ze struktury regularnej do struktury o niższej symetrii (tetragonalnej, rombowej lub romboedrycznej) [2]. Deformacje te są skutkiem naprężeń wywołanych w strukturze i zależą od różnic pomiędzy promieniami jonowymi poszczególnych pierwiastków budujących związek. To właśnie one determinują właściwości fizyczne danego materiału. Do powstania nowych właściwości materiałów może prowadzić zarówno deformacja regularnej struktury lub jej sieci krystalicznej, jak również zmiana składu chemicznego, co wpływa na zdolność atomów do wzajemnego zastępowania się w strukturze.



Rys. 2. Perowskit idealny regularny oraz perowskit zdeformowany [7].

Najczęściej spotykanymi deformacjami perowskitu o współczynniku tolerancji zbliżonym do $t = 1$, są:

- Skręcanie się łańcuchów oktaedrycznych. Efekt ma miejsce zazwyczaj podczas podstawiania w podsieć A zbyt małych kationów, które nie są w stanie utrzymać anionowych oktaedrów w pozycji równoległej. Skutkuje to przymusem zmniejszenia odległości promieni jonowych, a co za tym idzie, skręcaniem się tych oktaedrów względem siebie.
- przesunięcie się jonów z położen regularnych. Poprzez przesunięcie kationów z centrum oktaedrów następuje polaryzacja spontaniczna. Mechaniczna deformacja kryształu powodowana jest zmianą tej polaryzacji, np. pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Z kolei zmiana wartości pola elektrycznego w łatwy sposób pozwala na zmianę kierunku i wartości przesunięcia [8].

Obniżenie symetrii kryształu perowskitu następuje również pod wpływem temperatury, czemu towarzyszy zmiana stanu uporządkowania. Tak więc materiały o strukturze perowskitu mogą znajdować się w fazie ferroelektrycznej, antyferroelektrycznej, paraelektrycznej lub

ferromagnetycznej. Dodatkowo można spotkać ferroelektryki ferromagnetyczne, ferroelektryki półprzewodnikowe o właściwościach rezystorowych (NTC-R) lub o właściwościach pozystorowych (PTC-R) oraz ferroelektryczne nadprzewodniki [9].

Omówione deformacje struktury perowskitowej odnoszą się do sytuacji, w której zakładamy obojętność elektryczną związków oraz ich pełną stechiometrię. Istnieje jednak znacznie ciekawsza grupa materiałów, w których ta stechiometria nie jest zachowana. W takich materiałach zachwianie stechiometrii wiąże się z tworzeniem się wakansów w położeniach anionowych bądź kationowych, co skutkuje odstępstwami od idealnej formuły ABO_3 i powstaniem różnego rodzaju struktur warstwowych o różnej budowie, narastających warstwa po warstwie. Deformacje struktury typu perowskitu i zmiana składu chemicznego prowadzą najczęściej do powstania nowych właściwości materiałów.

Jak wspomniano wcześniej, warstwowe perowskity mogą się formować pod wpływem deficytu anionu lub kationu w sieci perowskitowej ABO_3 . Przy zachowaniu odpowiednich warunków oktaedry tlenowe BO_6 mogą zostać zdegenerowane do postaci piramid BO_5 , tetraedrów BO_4 lub nawet łańcuchów $O - B - O$ wzdłuż jednego bądź dwóch kierunków [10].

Perowskitopodobne struktury uformowane z warstw o odmiennej budowie łączą w sobie wiele ciekawych właściwości fizycznych [11], a biorąc pod uwagę możliwości i występujące możliwe kombinacje w tworzeniu takich materiałów nie dziwi liczne zastosowanie, np. w sensorach, filtrach optycznych, źródłach pamięci itd. [12].

2.2 Charakterystyka materiałów o strukturze warstwowej

2.2.1 Fazy Aurivilliusa

Na szczególną uwagę zasługują grupy materiałów złożonych z tlenków perowskitopodobnych, a zwłaszcza struktury warstwowe, wśród których występują materiały takie jak nadprzewodniki wysokotemperaturowe HTSC oraz ferroelektryki charakteryzujące się wysokimi temperaturami Curie (T_c) [13-16]. Jak opisano w poprzednim podrozdziale, struktury warstwowe powstają, gdy za sprawą dużego deficytu tlenu następuje deformacja struktury krystalicznej, a sama struktura perowskitu stanowi pewną formę wyjściową do budowy kolejnych związków warstwowych. Można do nich zaliczyć trzy podstawowe typy:

- typ Ruddlesdena – Poppera, w którym regularnie ułożone warstwy o strukturze perowskitu (ABO_3) są rozdzielone warstwami o strukturze soli kamiennej AO [17-22],

- typ Diona – Jacobsona (D-J), który można opisać następującą formułą stechiometryczną: $A' [A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, gdzie A' to jon metalu alkalicznego lub metalu ziem rzadkich, zaś B to jon metalu przejściowego [18, 22-24],
- typ Aurivilliusa, której nazwa pochodzi od odkrywcy tego typu materiałów Bengta Aurivilliusa [24-27].

Materiały ceramiczne $Bi_5Nb_{3-2x}Ti_xW_xO_{15}$, będące przedmiotem badań niniejszej pracy, należą do związków typu Aurivilliusa, dlatego należy szerzej scharakteryzować tę konkretną grupę.

Rodzina materiałów o strukturze Aurivilliusa zawierająca tlenki bizmutu należy do jednej z najważniejszych klas materiałów ferroelektrycznych, nie tylko ze względu na skład wolny od ołowiu, ale zwłaszcza na możliwość występowania tak zwanych mieszanych faz Aurivilliusa, opisanych szczegółowo w dalszej części niniejszej pracy. Ilość znanych materiałów o takiej strukturze wciąż jest niewielka, lecz w ostatnich latach coraz szybciej wzrasta. Początek zainteresowania tymi materiałami datuje się na lata 1970-1980, kiedy przedstawione zostały pierwsze odkrycia wraz z teoretycznymi założeniami strukturalnymi. Przez ostatnie dwie dekady zainteresowanie dynamicznie wzrosło ze względu na obecny w technice trend miniaturyzacji, rozwój nowych technologii syntezy materiałów ceramicznych oraz rozwój nanotechnologii. Obszary nauki o materiałach i technologii, takie jak mikroelektronika, kataliza, optyka, czy w końcu bardzo istotne w dzisiejszych czasach nadprzewodnictwo, obficie korzystają z możliwości manipulacji strukturą oraz właściwościami materiałów warstwowych.

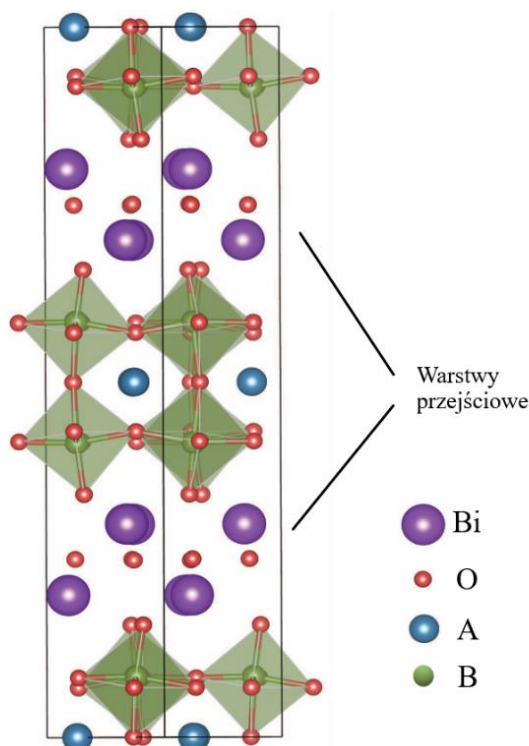
Obecne badania tych materiałów są prowadzone w celu zwiększenia ich wartości ekonomicznych i ekologicznych. Głównym celem jest znalezienie nowego, praktycznego sposobu na wzrost relatywnie niskich wartości dielektrycznych i poprawę własności ferroelektrycznych. Udoskonalenie tych parametrów może zostać dokonane dzięki modyfikowaniu faz Aurivilliusa poprzez domieszkowanie oraz odkrywanie nowych pochodnych tych materiałów. Manipulacja składem chemicznym poprzez izomorficzne podstawienia w położenia A i B oraz niezachowanie stechiometrii w wyniku występowania wakansów kationowych i anionowych, jak również samo modyfikowanie procesów technologicznych wytwarzanych materiałów, są głównymi przyczynami powstawania struktur warstwowych o różnorodnych właściwościach. Najczęściej wymienianymi są wysokie przewodnictwo jonowe, właściwości dielektryczne, nadprzewodnictwo, luminescencja, oporność magnetyczna [28]. W takim przypadku, w celu zwiększenia możliwości aplikacyjnych tych materiałów, niezwykle istotnym jest fundamentalne zrozumienie

występujących w nich mechanizmów. Stąd też zainteresowanie Autora niniejszej pracy tym typem związków.

Nazwa tych materiałów pochodzi od nazwiska odkrywcy B. Aurivilliusa, który w 1949 roku zaproponował model ich struktury. Związki te można opisać następującym wzorem (2) [24-27, 29]:



Struktura związków Aurivilliusa składa się z regularnie ułożonych warstw $(M_2O_2)^{2+}$ oraz bloków perowskitowych $(A_{n-1}B_nO_{3m+1})^{2-}$ [30], gdzie n oznacza liczbę warstw tych bloków. Miejsca M są prawie zawsze zajmowane przez jony bizmutu [25], natomiast podsieć A obsadzona jest przez kationy takie jak Bi^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , a podsieć B przez jony Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+} [29, 31, 32]. Dotychczasowy stan wiedzy pozwalał na stwierdzenie, że inne obsadzenie niż poprzez jony bizmutu miejsca M jest niemożliwe ze względu na rolę termodynamicznej stabilizacji elementów struktury [33] i taki model przedstawia Rys. 3 [34]. Jednak coraz częściej uzyskiwane jest chociaż częściowe zastąpienie tych jonów, między innymi poprzez podstawienie Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} czy Te^{4+} , w warstwy $(M_2O_2)^{2+}$ [25, 31, 35-36].



Rys. 3. Schemat ogólny struktury Aurivilliusa [34].

W przypadku faz Aurivilliusa, łańcuchy oktaedrów BO_6 rozdziela warstwa kationów bizmutowo-tlenowych $(Bi_2O_2)^{2+}$. W zależności od liczby warstw m fazy te charakteryzują się

zróżnicowaną siecią krystaliczną oraz specyficznymi właściwościami fizycznymi. Właśnie liczba tych warstw ma wpływ na właściwości związków Aurivilliusa, m.in. na ich właściwości elektryczne i magnetyczne. W większości materiały te to ferroelektryki o wysokiej wartości temperatury Curie, np. dla $m = 2$: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ $T_c = 1187\text{K}$ [37], a dla $m = 1$: Bi_2WO_6 $T_c = 1223\text{K}$ [38].

Wspomniane wcześniej częściowe podstawienie innych metali w miejsce bizmutu może być efektywną metodą wytworzenia struktur warstwowych. Domieszkowanie przeprowadza się najczęściej metodą konwencjonalną, a stabilizacja struktury oprócz rodzaju jonów zastępujących jony Bi^{3+} jest również zależna od warunków technologicznych, takich jak temperatura reakcji oraz czas syntezy i zagęszczania.

Biorąc pod uwagę powyższe informacje można stwierdzić, że nieskończenie wielkie możliwości podstawień jonów w strukturę bloków perowskitowych jak i w warstwy bizmutowo – tlenowe stwarzają szerokie pole do modyfikacji omawianych związków, a co za tym idzie, ich właściwości fizycznych. To z kolei jest niezwykle cenne dla aspektów aplikacyjnych.

Związki o strukturze Aurivilliusa można podzielić ze względu na jej typ, wyróżniamy w tym zakresie dwa rodzaje materiałów:

- związki o zawyżonej wartościowości kationów A, np. $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) – jest to jeden z najlepiej przebadanych materiałów tego typu, w którym naprężenia sieci krystalicznej kompensowane są poprzez zmianę kationów w podsieciach, co nie jest jednoznaczne z brakiem dystorsji strukturalnych,
- związki o zbyt niskiej wartościowości jonu w podsieci A, np. $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ lub $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, w których symetria występuje w postaci rombowej lub jednoskośnej, natomiast zbyt niska wartościowość kompensowana jest poprzez deformację lub przechylenie oktaedrów tlenowych [23, 35-36].

2.2.2 Bizmutowe tlenki o warstwowej strukturze perowskitopodobnej (BLPO)

Perowskitopodobne tlenki zawierające bizmut o strukturze warstwowej (BLPO – *bismuth layered perovskites oxide*) stanowią coraz liczniejszą grupę materiałów ferroelektrycznych o strukturze Aurivilliusa. Jednak poziom skomplikowania ich właściwości, jak również liczność możliwych wariantów tej podgrupy sprawia, że stopień poznania tych materiałów jest w dalszym ciągu niewielki. Faktem jest, że materiały te mają szczególne znaczenie z punktu widzenia ich potencjalnego zastosowania, głównie ze względu na wysokie temperatury przejścia ze stanu ferroelektrycznego do paraelektrycznego oraz ze względu na coraz liczniejsze odkrycia materiałów o cechach multiferroicznych.

Struktury typu BLPO odkrył wspomniany wcześniej Aurivillius w 1949r [24, 26], a pierwszym odkrytym materiałem BLPO cechującym się właściwościami ferroelektrycznymi, był wytworzony w 1959 roku przez G.A. Smoleński i współautorów, związek $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($m = 2$) [39]. Jednak dopiero Subbaro [40], prawie dwadzieścia lat później opisał je ogólnym wzorem (3):

$$(A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}) \quad (3)$$

gdzie duże kationy A to: Bi, Sr, Pb, Ba, Ca, zaś B to małe kationy metali przejściowych takie jak: Ti, Nb, Mo, Fe, Ta, W, Mn, a m oznacza liczbę warstw perowskitowych wzdłuż osi z pakietu perowskitowego ($m = 1, 2, 3, 4, 5, 8$). W tym przypadku bizmut występuje w postaci trójwartościowej Bi^{3+} , a warstwy zbudowane z łańcuchów oktaedrów tlenowych o grubości m przeplatają się wzajemnie i są rozdzielane warstwami bizmutowo-tlenowymi.

W strukturach tego typu materiałów położenia jonów A i B mogą być zajmowane przez dwa lub więcej jonów innych pierwiastków, lecz są ograniczone zależnością (4):

$$\sum X_A V_A + X_B V_B = 6m, \quad (4)$$

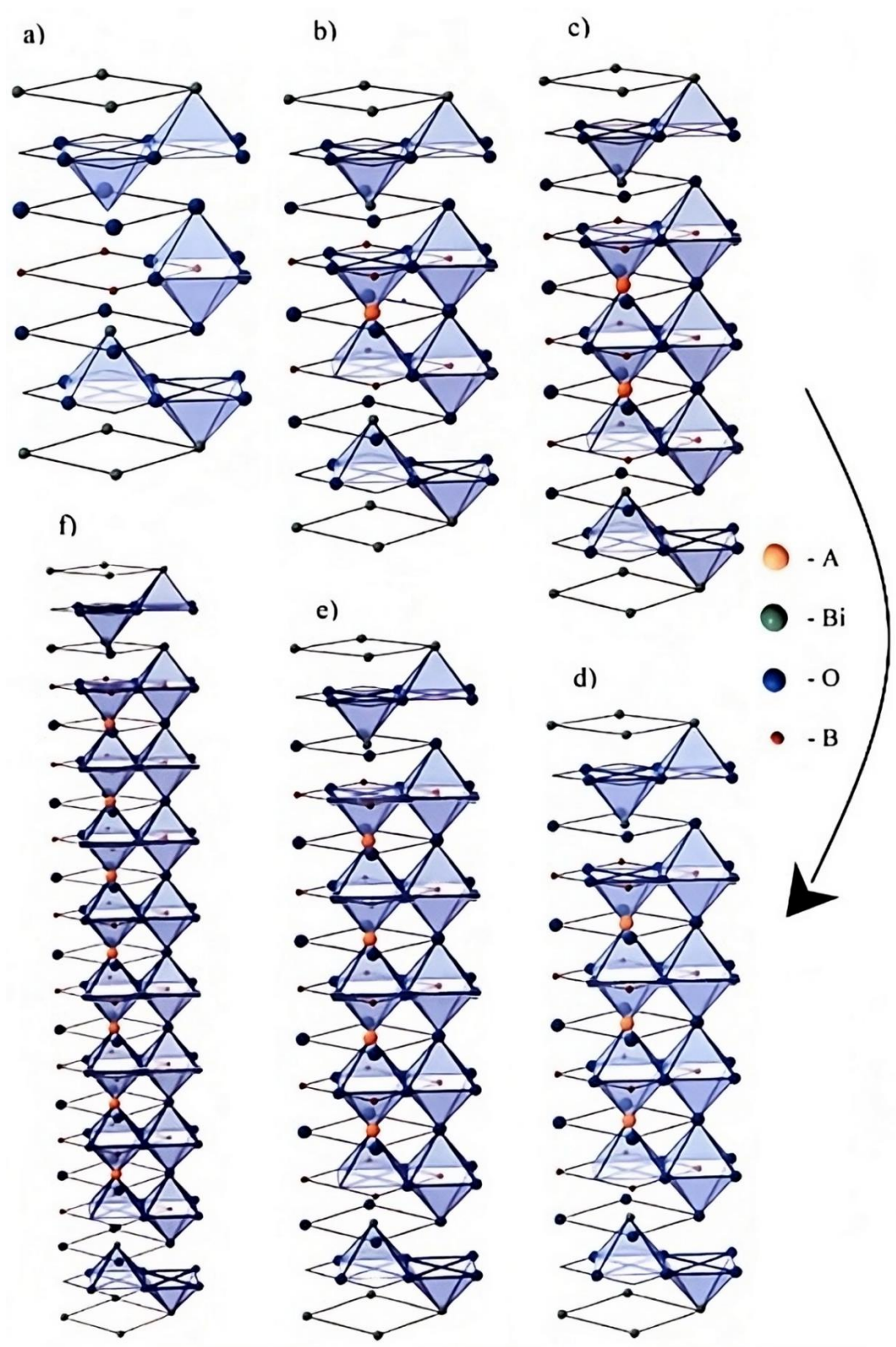
gdzie:

X – koncentracja jonów w położeniu A i B,

V – wartościowość poszczególnych jonów [40].

Wiadomo również, że liczba koordynacyjna metalu A wynosi $k_A = 12$, natomiast atomu B wynosi $k_B = 6$. Sieć krystaliczna zbudowana jest z warstw perowskitowych oktaedrów i otrzymuje się ją przez przecięcie regularnej perowskitopodobnej sieci przeplatającymi się periodycznie z tetraedrami bizmutowo-tlenowymi płaszczyznami równoległymi (001). Model ten wskazuje na równoległość warstw Bi_2O_2 do płaszczyzny (001) warstw perowskitopodobnych, co z kolei sprawia, że struktura tych materiałów powyżej temperatury Curie T_c ma charakter tetragonalny [41]. W dostępnej literaturze można również znaleźć wiele pozycji dotyczących właściwości dielektrycznych i elektrycznych tej grupy materiałów. Ceramika typu BLPO posiada wysokie wartości tangensa kąta strat dielektrycznych i pola koercji oraz przewodnictwo elektryczne zaobserwowane w obszarze przemiany fazowej [42]. Warto również nadmienić, że część materiałów typu BLPO takich jak $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ ($m = 2$), $\text{Bi}_4\text{PbTi}_4\text{O}_{15}$ ($m = 4$) lub $\text{Bi}_4\text{Pb}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m = 5$) posiada stwierdzony efekt piezoelektryczny, aczkolwiek brak w nich oznak występowania właściwości ferroelektrycznych. Z kolei są dostępne również badania potwierdzające przypadki odwrotne, np. $\text{Bi}_4\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m = 5$), w którym zaobserwowano stan ferroelektryczny przy jednoczesnym braku wzmianki o jego właściwościach piezoelektrycznych, co wskazuje na trudności w zbadaniu tego efektu [42, 43].

Ze względu na odkryte do tej pory liczby m oktaedrów wśród badanych BLPO można wyróżnić sześć grup morfotropowych, których przedstawiciele zestawiono w Tab. 1. Ich struktury poglądowe przedstawiono na Rys. 4 [8].



Rys. 4. Struktura BLPO: $m = 1$ (a); $m = 2$ (b); $m = 3$ (c); $m = 4$ (d);
 $m = 5$ (e); $m = 8$ (f) [8].

Tab. 1. BLPO – grupy morfotropowe.

L.p.	m	Wzór ogólny	Przedstawiciel grupy
1	1	Bi_2BO_6	Bi_2WO_6
2	2	$\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_9$	$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
3	3	$\text{A}_2\text{Bi}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
4	4	$\text{A}_3\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{15}$	$\text{Bi}_5\text{CaTi}_3\text{O}_{15}$
5	5	$\text{A}_4\text{Bi}_2\text{B}_5\text{O}_{18}$	$\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$
6	8	$\text{A}_7\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{27}$	$\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$

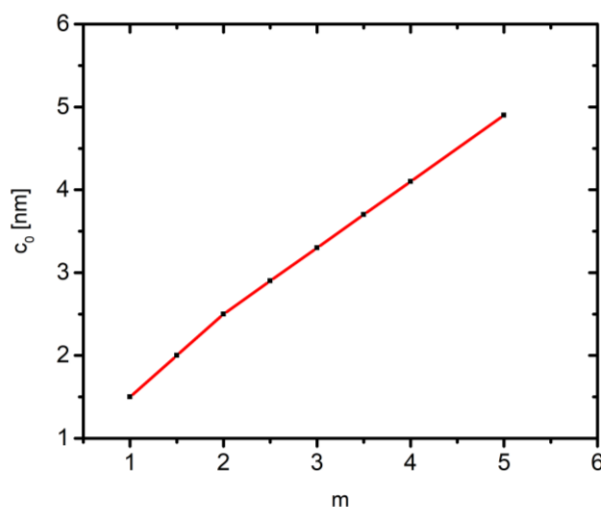
Literatura wskazuje, że wiele różnych materiałów o grubości do czterech warstw perowskitu jest już dobrze zbadana pod względem budowy krystalograficznej [44-48]. W celu zrozumienia mechanizmów definiujących właściwości w materiałach opisywanych w niniejszej pracy należy jednak bardziej szczegółowo przyjrzeć się samej strukturze warstwowej. Fazy Aurivilliusa są na ogół niecentrosymetryczne, co jest głównym powodem występowania w tego typu materiałach właściwości ferroelektrycznych i właściwości magnetoferroicznych [49].

Większość tych związków cechuje ferroelektryczność w temperaturze pokojowej, temperatura topnienia powyżej 1373K oraz temperatura Curie w zakresie $573\text{K} < T_c < 1223\text{K}$. Co ciekawe, dla $m = 8$ nie wykryto do tej pory materiału innego niż $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$. Materiał ten posiada rombową strukturę z deformacją komórki elementarnej o wartości $a_0 = 0,5602\text{nm}$, $b_0 = 0,5536\text{nm}$, $c_0 = 7,516\text{nm}$, a ze względu na występujące w nim żelazo wykazuje właściwości zarówno ferroelektryczne, jak i ferromagnetyczne [50].

Dla porównania, najbardziej znany i najszerzej przebadany materiał z tej rodziny $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) wykazuje rombową strukturę o parametrach komórki elementarnej: $a_0 = 0,5404\text{nm}$, $b_0 = 0,5441\text{nm}$, $c_0 = 3,3791\text{nm}$ (grupa przestrzenna $B2ab$) (Rys. 4c). Jak większość materiałów BLPO, powyżej T_c wykazuje strukturę tetragonalną (grupa przestrzenna $4mmm$). Ferroelektryczna temperatura przejścia fazowego wynosi $T_c = 950\text{K}$ dla przenikalności elektrycznej równej $\epsilon = 1300$, co daje wynik dużo wyższy od znanych ferroelektryków perowskitowych na bazie ołowiu. Polaryzacja spontaniczna oraz pole koercji wynoszą kolejno $P_S = 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ i $E_C = 50 \text{kV}/\text{cm}$. Wymienione właściwości rzutują na obszernym polu zastosowań dla tego materiału, zwłaszcza do budowy wysokotemperaturowych przetworników piezoelektrycznych. Materiał ten jest również dobrym bazowym materiałem do wytwarzania ferroelektromagnetyków typu BLPO [51-56].

Z kolei najprostszym typem struktury w tej rodzinie związków charakteryzuje się Bi_2WO_6 ($m = 1$). Jego struktura charakteryzuje się sekwencją warstw bizmutowo-tlenowych o strukturze typu fluorytu przeplatających się z warstwami oktaedrów BO_6 (Rys. 4a). Wykazuje on strukturę rombową (grupa przestrzenna $Pca2l$) o parametrach komórki elementarnej $a_0 = 0,5457$ nm, $b_0 = 0,5436$ nm, $c_0 = 1,6427$ nm. Występujące wiązania kowalencyjne między jonami Bi oraz O w oktaedrach tlenowych zapewniają stabilną strukturę. Materiał wykazuje $T_c = 1215\text{K}$ [57, 58].

Niezależnie od warunków syntezy i zagęszczania parametr c_0 rombowej lub tetragonalnej komórki elementarnej BLPO wzrasta ze wzrostem m [59], co przedstawiono na Rys. 5.



Rys. 5. Zależność parametru komórki elementarnej c_0 od liczby warstw m [59].

2.2.3 Bizmutowe tlenki o mieszanej warstwowej strukturze perowskitopodobnej (M-BLPO)

Interesującą grupą materiałów o strukturze warstwowej typu Aurivilliusa są również materiały typu M-BLPO (mixed bismuth layered perovskites oxide), zwane również mieszanymi fazami typu Aurivilliusa. Zainteresowanie tymi materiałami trwa od lat 70-tych ubiegłego wieku. W tym czasie Kikuchi i współautorzy [60, 61] opublikowali rezultaty badań dotyczących niepospolitych struktur występujących w materiałach z mieszanymi fazami warstwowymi. Autorzy cytowanych prac wykryli możliwość nakładania się warstw o różnej wartości m oraz zauważyli zaburzony wzrost struktury BLPO, co doprowadziło do dynamicznego przyrostu badań w tej dziedzinie.

Gdy warstwy perowskitopodobne leżące pomiędzy warstwami bizmutowo tlenowymi mają różną ilość oktaedrów tlenowych, a różnica w ilości tych warstw wynosi 1, to struktura staje się mieszaną strukturą warstwową. Idealna struktura M-BLPO jest podzielona na dwie części, a mianowicie na połowę komórki elementarnej z m oraz połowę komórki elementarnej z $m+1$. Warstwy te przesunięte są dodatkowo względem rozdzielających je warstw bizmutowo-tlenowych o $a_0/\sqrt{2}$ w kierunku [001]. Parametr regularnej komórki perowskitowej a_0 odpowiada więc za przesunięcie tych warstw w strukturze, co wiąże się z występowaniem w kierunku [001] kolejno po sobie wycinków łańcuchów złożonych z m oraz $m+1$ oktaedrów połączonych wierzchołkami oraz wycinków łańcuchów regularnych poliedrów BO_{12} i AO_{12} połączonych krawędziami [8, 62].

Wzór ogólny opisujący poszczególne M-BLPO o $m = 1,5; 2,5; 3,5; 4,5$ jest następujący (5, 6):

$$A_{2m-2}Bi_4B_{2m}O_{6m+6} \quad \text{dla } m = 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 \quad (5)$$

lub
$$[(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}]_x[(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m'-1}B_{m'}O_{3m'+1})^{2-}], \quad (6)$$

gdzie:

m – liczba warstw perowskitopodobnych wzdłuż grubości w kierunku osi z;

$$m' = m+1$$

A, B to kationy o określonych wartościowościach i promieniach jonowych. Analogicznie do BLPO, miejsca A są najczęściej zajmowane przez Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, K, Na oraz pierwiastki ziem rzadkich, natomiast miejsca B przez jony Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Cr i Co.

Analizując powyższe wzory oraz fakt występowania BPLO w postaci $m = 1, 2, 3, 4, 5, 8$ można wywnioskować, że w przypadku struktur mieszanych mamy teoretyczną możliwość uzyskania materiałów dla $m = 1,5; 2,5; 3,5; 4,5$. W praktyce do dzisiaj nie udało się wytworzyć odpowiednika materiału dla grupy morfotropowej $m = 4,5$. Odkryte do tej pory grupy morfotropowe wraz z ich bazowymi przedstawicielami przedstawiono w Tab. 2.

Tab. 2. M-BLPO – grupy morfotropowe.

L.p.	m	Wzór bazowy	Wzór ogólny	Przedstawiciel ogólny
1	1,5	Bi_2BO_6 $m = 1$ $ABi_2B_2O_9$ $m = 2$	$ABi_4B_3O_{15}$	$Bi_5Nb_3O_{15}$
2	2,5	$ABi_2B_2O_9$ $m = 2$ $A_2Bi_2B_3O_{12}$ $m = 3$	$A_3Bi_4B_5O_{21}$	$SrBi_6Ti_3NbO_{21}$
3	3,5	$A_2Bi_2B_3O_{12}$ $m = 3$ $A_3Bi_2B_4O_{15}$ $m = 4$	$A_5Bi_4B_7O_{27}$	$PbBi_8TiO_{27}$

Analogicznie do BLPO, atomy bizmutu w strukturach M-BLPO występują w postaci jonów Bi^{3+} i umieszczone są w położeniach A w warstwach perowskitowych i poza nimi, w warstwach pośrednich. Z kolei rozmiary promieni jonowych wybranych kationów, tak samo jak w przypadku jonów tworzących strukturę perowskitową, muszą spełniać wymagania omówione w podrozdziale 2.1 [29, 63, 64].

Krystalochemiczne kryteria formowania się materiałów typu M-BLPO korzystają w dużej mierze z zaproponowanego geometrycznego współczynnika tolerancji t i stosują się do następujących wzorów (7, 8):

$$t = \frac{R_{\text{Bi}} + R_{\text{O}}}{R_{\text{A}} + R_{\text{O}}} \quad (7)$$

$$t' = \frac{R_{\text{Bi}} + R_{\text{O}}}{\sqrt{2} \cdot (R_{\text{B}} + R_{\text{O}})} \quad (8)$$

gdzie:

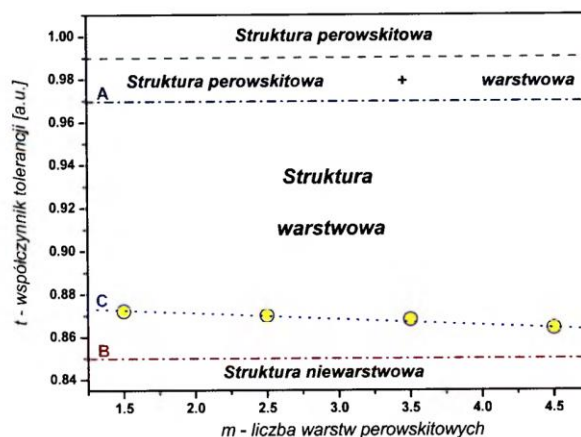
R_{A} – promień jonowy atomu w miejscu A,

R_{B} – promień jonowy atomu w miejscu B,

R_{Bi} , - promień jonowy atomu bizmutu,

R_{O} – promień jonowy atomu tlenu O [64].

Współczynnik tolerancji musi osiągnąć wartość większą od $t > 0,99$ w przypadku perowskitu idealnego. Stabilna struktura perowskitowa ma z kolei miejsce, gdy współczynnik tolerancji wpasuje się w zakres $0,97 > t > 0,99$. Natomiast w przypadku perowskitopodobnych struktur warstwowych współczynnik ten zawiera się w przedziale $0,85 > t > 0,97$. Powyższą zależność łatwo zilustrować w funkcji liczby warstw perowskitowych m (Rys. 6) [64]. Przykładowa krzywa tolerancji (C) sugeruje obniżenie współczynnika tolerancji wraz ze wzrostem liczby warstw m .



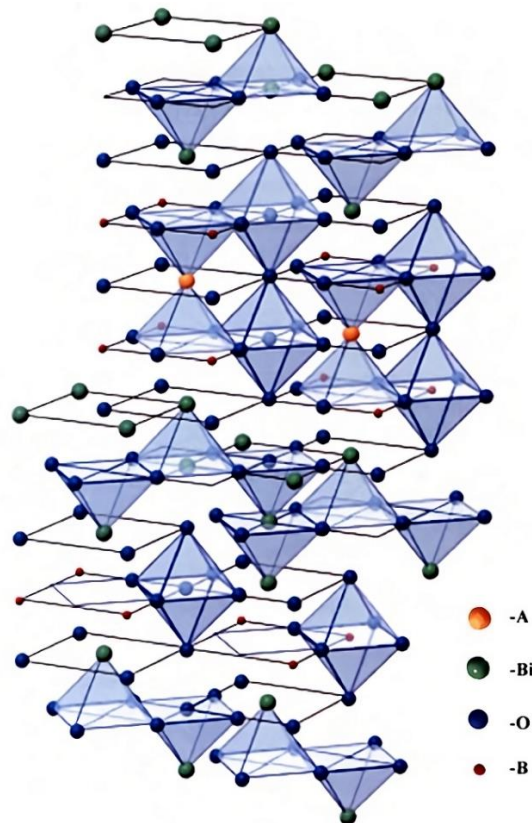
Rys. 6. Współczynnik tolerancji w funkcji od ilości warstw perowskitowych m [64]. A-górna granica dla struktur warstwowych, B- dolna granica dla struktur warstwowych, C- przykładowa krzywa tolerancji dla materiałów M-BLPO.

Kwestie deformacji materiałów typu M-BLPO, jak również problemy związane z promieniami jonowymi oraz wiązaniami, należy rozpatrywać analogicznie jak w przypadku perowskitów klasycznych. Główną tego przyczyną jest fakt, że atomy A i B zawsze położone są w warstwach perowskitowych. Należy jednak wziąć dodatkowo pod uwagę deformację wiązań w samych warstwach bizmutowo-tlenowych [65, 66]. Długość tych wiązań międzyatomowych L_{A-O} można wyliczyć korzystając zarówno z teoretycznych parametrów zredukowanej komórki elementarnej, jak również eksperymentalnych, co dobrze opisują poniższe wzory (9, 10):

$$L_{A_O}(teor.) = \frac{\bar{a}_{teor}}{\sqrt{2}} \quad (9)$$

$$L_{A_O}(eksp.) = \frac{\bar{a}_{eksp}}{\sqrt{2}} \quad (10)$$

Zarówno związek $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, stanowiący w niniejszej pracy materiał bazowy, jak również jego wersja domieszkowana $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$, należą do grupy materiałów M-BLPO o $m = 1,5$ ($\text{ABi}_4\text{B}_3\text{O}_{15}$), dlatego strukturze tej należy poświęcić nieco więcej uwagi. Model hipotetyczny tej struktury został zbudowany w oparciu o modele struktury materiałów BLPO o $m = 1$ (Bi_2BO_6) i $m = 2$ ($\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_9$). W praktyce obie warstwy perowskitowe pochodzące od BLPO zostały wprowadzone pomiędzy warstwę bizmutowo-tlenową oraz dodatkowo przesunięto je względem siebie o $a_0/\sqrt{2}$ w kierunku [001] (Rys. 7).

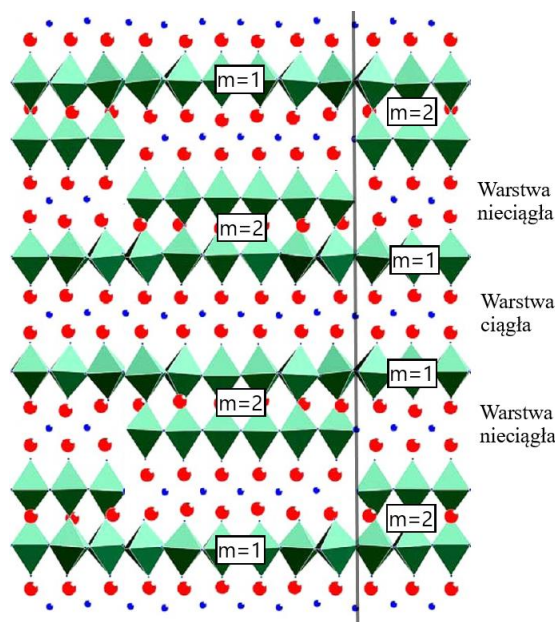


Rys. 7. Model hipotetycznej struktury mieszanej fazy Aurivilliusa o $m = 1,5$ [8].

2.2.4 BNO oraz BNTW jako materiały M-BLPO $m = 1.5$

Przeglądając dostępną literaturę można dostrzec, że materiały M-BLPO o $m = 1,5$ skupiają się na kilku powtarzających się roztworach stałych, zmieniając jedynie rodzaj domieszki lub jej stężenie i tworząc tym samym materiały o nowych właściwościach. Przykładem związku bazowego podlegającego opisanym powyżej modyfikacjom jest $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (BNO) [67]. Wykazuje on dobre właściwości ferroelektryczne, fotokatalityczne oraz optoelektryczne [68, 69]. Związek ten jest coraz częściej stosowany w systemach magazynowania energii, w tym jako materiał anodowy w akumulatorach [70, 71]. Do tej pory pionierem materiałów wykorzystywanych do przechowywania i przetwarzania informacji były materiały oparte na graficie, jednak ich możliwości magazynowe z punktu widzenia potrzeb rynku wydają się nieubłaganie zbliżać do granic możliwości. Alternatywą może być właśnie ceramika niobianu bizmutu, której możliwości znacznie bardziej odpowiadają obecnym standardom magazynowania energii. Tezę tę potwierdza bardzo szybki rozwój technologii baterii litowo-jonowych LIB's i poszukiwanie nowych rozwiązań [72-74]. Należy również wspomnieć, że głównymi wyzwaniami stawianymi w przytoczonej literaturze jest optymalizacja procesu wytwarzania omawianych związków, jak również poprawa ich relatywnie słabych właściwości elektrycznych i dielektrycznych w celu zwiększenia ich możliwości aplikacyjnych, np. w pamięci nieulotnej, w pompach tlenowych, ogniwach paliwowych czy sensorach chemicznych.

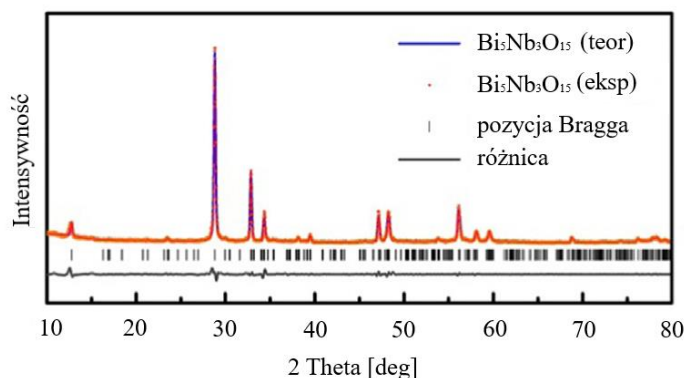
BNO składa się z dwóch warstw o strukturze perowskitopodobnej, których schemat przedstawiono na Rys. 8.



Rys. 8. Schemat struktury BNO i jego przekładających się wzajemnie warstw $m = 1$ oraz $m = 2$ [75].

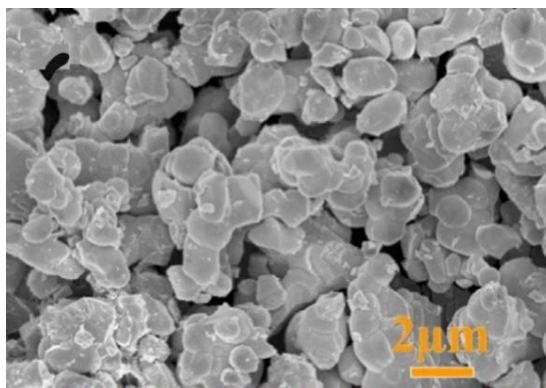
Pierwszą warstwą jest BLPO $m = 1$ w postaci Bi_2NbO_6 , a drugą jest warstwa BLPO $m = 2$ w postaci $\text{Bi}_3\text{Nb}_2\text{O}_9$. Warstwy te, oddzielone warstwami Bi_2O_2 , układają się w sekwencji $|m = 1|m = 2|m = 2|m = 1|$ i charakteryzują się okresowym przesunięciem względem siebie, co sprawia że w strukturze znajdują się warstwy bizmutowo tlenowe zarówno ciągłe, jak i nieciągłe [75, 76].

Ceramika niobianu bizmutu charakteryzuje się warstwową perowskitopodobną strukturą o symetrii rombowej i parametrach komórki elementarnej $a_0 = 0,5464$ nm, $b_0 = 0,5340$ nm, $c_0 = 2,1010$ nm [67]. W kolejnych pracach potwierdzono tę strukturę uzyskując bardzo zbliżone parametry sieci krystalicznej, mianowicie $a_0 = 0,5473$ nm, $b_0 = 0,5463$ nm, $c_0 = 2,1011$ nm (grupa przestrzenna $Pnc2$) [77]. Przykładowy rentgenogram wraz z analizą Rietvelda wskazujący na taką strukturę przedstawiono na Rys. 9 [71].



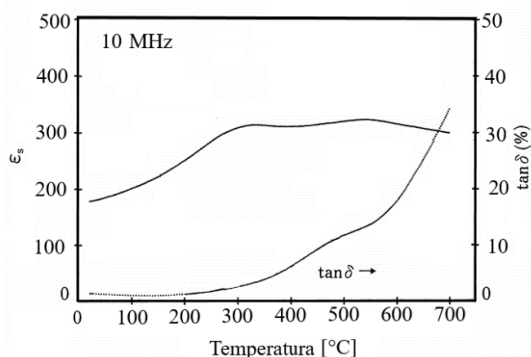
Rys. 9. Przykładowy rentgenogram BNO wraz z analizą Rietvelda [71].

Autorzy pracy [71] zbadali również mikrostrukturę omawianych materiałów ceramicznych (Rys. 10) przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Na zdjęciu można zauważyć dobrze rozwinięte, graniaste ziarna, łączące się w aglomeraty oddzielone licznymi porami. Ziarna mają różny kształt i wykazują duży brak homogeniczności, a ich rozmiar waha się od 0.5 do 2.0 μm . Brak jest natomiast zauważalnej typowej mikrostruktury warstwowej w formie płytek lub blaszek.



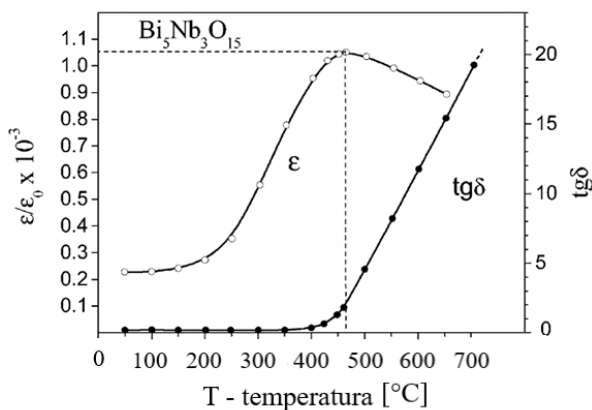
Rys. 10. Przykładowy obraz SEM materiału typu BNO [71].

Niewiele pozycji literaturowych skupia się na właściwościach elektrycznych i dielektrycznych omawianej ceramiki. Zależności przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych w funkcji temperatury dla materiału BNO opisano w pracy [67]. Rys. 11 przedstawia omawianą analizę dla materiału wytworzonego metodą syntezy w fazie stałej.



Rys. 11. Zależność przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych w funkcji temperatury dla materiału BNO [67].

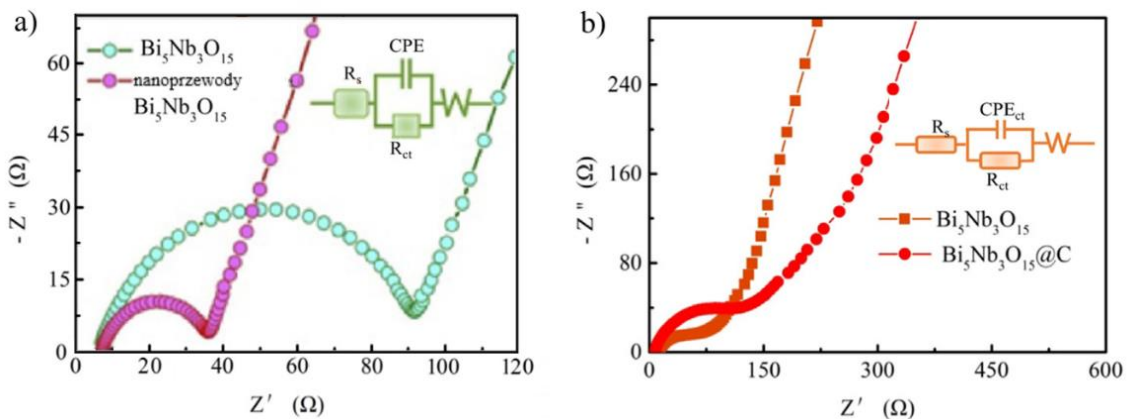
Analizując wykres można zaobserwować dwie anomalie na krzywej $\epsilon(T)$ w okolicach $T = 300^\circ\text{C}$ ($T = 573\text{K}$) oraz $T = 550^\circ\text{C}$ ($T = 823\text{K}$). Występowanie drugiej anomalii w tej temperaturze autorzy powiązali z przejściem fazowym z fazy ferroelektrycznej do paraelektrycznej w okolicach temperatury Curie T_c . W przypadku przebiegu tangensa kąta strat dielektrycznych w funkcji temperatury można zaobserwować jego wzrost wraz ze zbliżaniem się do T_c , co jest typowym zjawiskiem dla materiałów ferroelektrycznych. Inne źródło podaje, że wspomniane przejście fazowe ma miejsce w temperaturze $T = 720\text{K}$ [78]. Autorzy pracy [63] również przedstawili temperaturowe charakterystyki przenikalności elektrycznej materiału BNO (Rys. 12) i zasugerowali występowanie omawianego przejścia fazowego w temperaturze $T = 460^\circ\text{C}$ ($T = 733\text{K}$). Ponadto nie zaobserwowano innych anomalii oraz lokalnego maksimum strat dielektrycznych poniżej tej temperatury.



Rys. 12. Zależność przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych w funkcji temperatury dla materiału BNO [63].

Co ważne, badania wykazała relatywnie duże straty dielektryczne, które mogą być odpowiedzialne za trudności w uzyskaniu takich parametrów ferroelektrycznych jak pętla histerezy czy aktywność piezoelektryczna.

Z tego względu, w wielu opublikowanych pracach autorzy koncentrowali się na poprawie właściwości elektromechanicznych tych materiałów i opisywali skuteczne strategie w tym zakresie. Autorzy prac [79, 80] uzyskali poprawę właściwości m.in. poprzez powlekanie materiałów powłoką grafenową lub azotkiem węgla. W pracy [78] skupiono się natomiast na wykorzystywaniu wpływu wprowadzenia domieszek w postaci Cr, Cu i Ni do bazowego materiału BNO. Autorzy innych prac opisali z kolei sposoby wytworzenia materiałów nanostrukturalnych w postaci cienkich warstw [81, 82] i nanoprzewodów [70]. Proces wytwarzania materiału BNO jako materiału anodowego za pomocą tradycyjnej syntezy w fazie stałej przeprowadzono w pracy [71]. Próby zwiększenia przewodnictwa elektrycznego i stabilności strukturalnej materiałów aktywnych również w tym przypadku polegały na wykorzystaniu metodyki powlekania materiałów dodatkową powłoką węglową (ang: carbon coating). Przykładowe wyniki badań impedancyjnych materiałów BNO przedstawiono w postaci wykresów Nyquist'a dla tych związków (Rys. 13a-b). Do interpretacji otrzymanych wyników użyto zastępczego układu elektrycznego składającego się ze zmodyfikowanego elementu Voigta opisującego właściwości elektryczne wnętrza ziaren oraz z dołączonej szeregowo oporności opisującej granice międzyziarnowe.

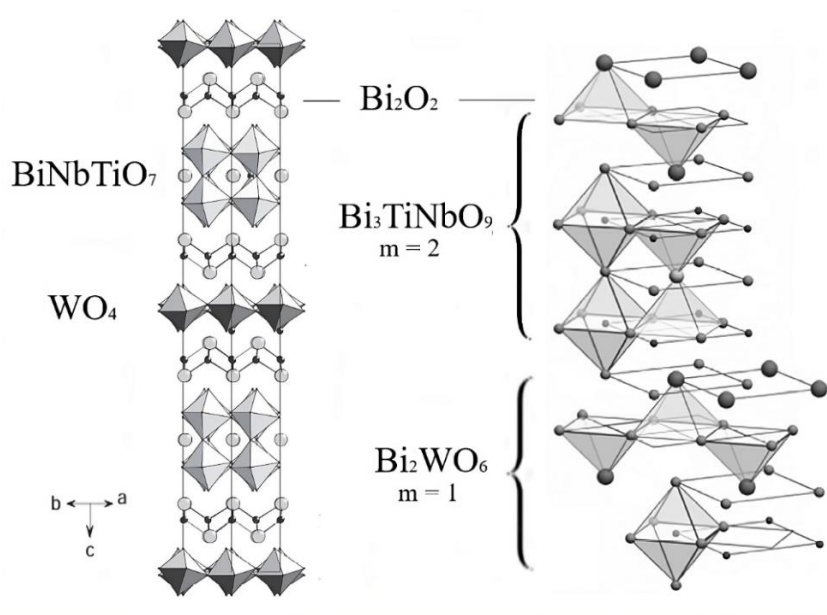


Rys. 13. Wykres Nyquist'a dla BNO a) w porównaniu z nanoprzewodami BNO [70], b) w porównaniu z BNO powlekanym węglem (niski zakres częstotliwości) [71].

Najczęściej opisywanymi próbami poprawy wspomnianych wcześniej właściwości dielektrycznych i elektrycznych jest domieszkowanie heterowalencyjnymi jonami tytanu Ti^{4+} i wolframu W^{6+} w miejsce kationu niobu Nb^{5+} . Literatura wskazuje jednoznacznie na pozytywny wpływ tych modyfikatorów na właściwości dielektryczne przy jednoczesnym niepożądanym wzroście przewodnictwa elektrycznego. Dokładne zrozumienie wpływu

wprowadzonych do układu domieszek jest więc niezwykle istotne w celu polepszenia możliwości aplikacyjnych tego związku. Należy również podkreślić, że w literaturze brakuje kluczowych informacji o właściwościach materiałów ceramicznych zawierających ułamkowe stężenia domieszek tytanu i wolframu, a większość uwagi poświęca się ceramice $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$ (BNTW) oraz jej dalszym modyfikacjom jonami homowalencyjnymi.

Ceramika BNTW, podobnie jak materiał bazowy BNO, należy do grupy związków $\text{M-BLPO}|m = 1,5$. Strukturę tego związku tworzą dwie wzajemnie się przeplatające warstwy o strukturze perowskitopodobnej. Pierwszą jest warstwa BLPO $m = 1$ o składzie Bi_2WO_6 . Materiał został opisany szerzej w poprzednim podrozdziale. Drugą składową jest warstwa BLPO $m = 2$ o składzie $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. Warto nadmienić, że żadna z warstw nie zawiera wspólnej kompozycji mieszaniny pierwiastków Nb/W, natomiast zarówno Nb jak i W są w fazie obecne. Wprowadzone domieszki skutkują zanikiem przesunięcia między warstwami [76]. Ogólny schemat struktury BNTW oraz schemat uwzględniający układanie się poszczególnych warstw przedstawiono na Rys. 14 [83].

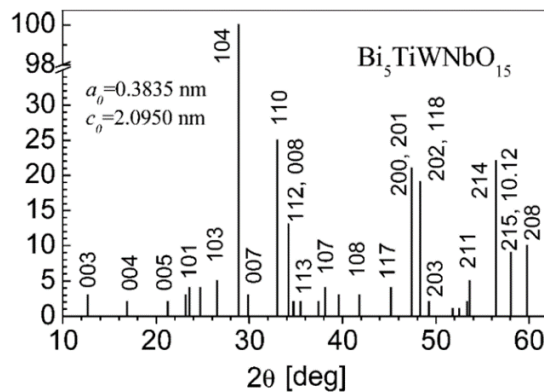


Rys. 14. Schemat ogólny oraz warstwowy struktury BNTW [83].

Kikutchi w swoich pierwszych badaniach nad omawianym materiałem do opisu jego struktury zaproponował symetrię rombowa o parametrach komórki elementarnej $a_0 = 0,5414$ nm, $b_0 = 0,5415$ nm, $c_0 = 2,0890$ nm [61]. Podobne wyniki uzyskali autorzy pracy [8] - $a_0 = 0,5412$ nm, $b_0 = 0,5407$ nm, $c_0 = 2,0897$ nm, wykorzystując do analiz pełne widmo eksperymentalnych maksimów dyfrakcyjnych.

Z biegiem czasu kolejni autorzy w swych artykułach wskazywali na brak jednoznacznych wyników co do określenia układu, w którym krystalizuje BNTW. Mianowicie w pracy [63] zaproponowano układ tetragonalny, $a_0, b_0 = 0,3835$ nm, $c_0 = 2,0950$ nm

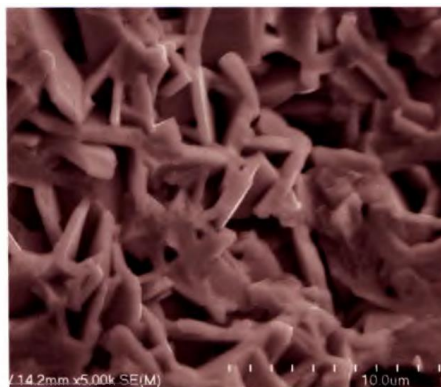
(Rys. 15), podczas gdy autorzy pracy [84] zaproponowali układ rombony $a_0 = 0,5431$ nm, $b_0 = 0,54215$ nm, $c_0 = 4,1638$ nm.



Rys. 15. Rentgenogram $m = 1,5$:BNTW dla struktury tetragonalnej [63].

Z kolei autorzy badań [83] używając metody Rietvelda sklasyfikowali grupę przestrzenną jako $I2cm$ o parametrach komórki $a_0 = 0,5423$ nm, $b_0 = 0,5403$ nm, $c_0 = 4,1744$ nm. Problem układu krystalograficznego nie został w pełni wyjaśniony aż do dnia dzisiejszego. Kolejnym problemem okazał się dobór odpowiednich warunków technologicznych wytwarzania omawianych związków. Często otrzymywano materiał dwufazowy, składający się z mieszanin $Bi_5NbTiWO_{15}$ oraz Bi_2WO_6 . W dodatku autorzy pracy [8] wskazali na brak właściwości ferroelektrycznych w badanych materiałach, takich jak pętla histerezy czy aktywność piezoelektryczna, spowodowanych zwiększonym przewodnictwem elektrycznym i stratami dielektrycznymi.

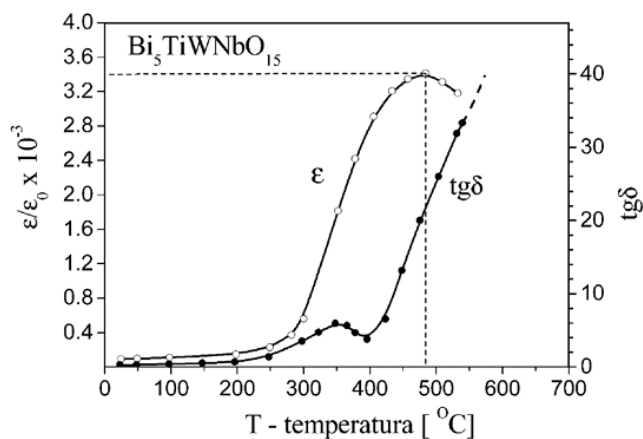
Wspomniana tendencja do tworzenia związków wielofazowych ma swoje konsekwencje w mikrostrukturze omawianej ceramiki. Badania mikrostrukturalne wykazały, że występują trudności w uzyskaniu charakterystycznych dla materiałów warstwowych układów ziaren w formie blaszkowym, igłowym lub płytkowym. Strukturę blaszkową w materiale BNTW udało się uzyskać autorom pracy [8], jednak sukces ten był okupiony znacznie podwyższoną porowatością (Rys. 16).



Rys. 16. Zdjęcia SEM ceramiki BNTW w powiększeniu $x 5000$ [8].

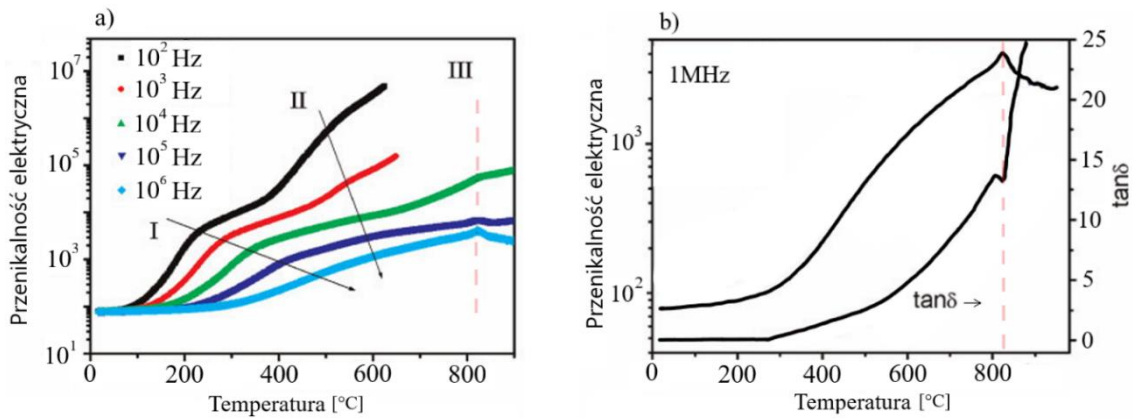
Pozycje literaturowe badające temperaturowe zmiany właściwości dielektrycznych związku BNTW ujawniają istnienie silnie rozmytego maksimum przenikalności elektrycznej występującym w temperaturze powyżej $T = 673\text{K}$. Wartość maksimum przenikalności elektrycznej maleje wraz ze wzrostem częstotliwości, a temperatura jego występowania przesuwana się w kierunku niższych wartości. Autor pracy [8] wiąże występowanie tego maksimum z istnieniem przejścia fazowego z fazy ferroelektrycznej do paraelektrycznej i wykazuje, że osiąga wartość $\epsilon = 1545$ w temperaturze $T = 793\text{K}$ dla wysokich częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ oraz $\epsilon = 5550$ w temperaturze $T = 823\text{K}$ dla niskich częstotliwości $f = 4\text{kHz}$. Na występowanie tego przejścia wskazuje również znaczny wzrost strat dielektrycznych w temperaturze przejścia fazowego, sięgający nawet $\text{tg}\delta = 19.6$ w przypadku niskich częstotliwości. Wysoki wzrost strat dielektrycznych w pobliżu temperatury T_c jest cechą charakterystyczną materiałów ferroelektrycznych.

Inne, nieliczne prace [63, 85-89], skupiające się na właściwościach dielektrycznych i elektrycznych wskazują na spore różnice w przebiegu temperaturowych charakterystyk przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat. Przykładowo, w pracy [63] autorzy wykazali, że wspomniane przejście fazowe występuje w temperaturze $T = 475^\circ\text{C}$ ($T = 748\text{K}$). Uzyskali natomiast porównywalne, do wspomnianych wcześniej, wartości maksymalne przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat (Rys. 17).



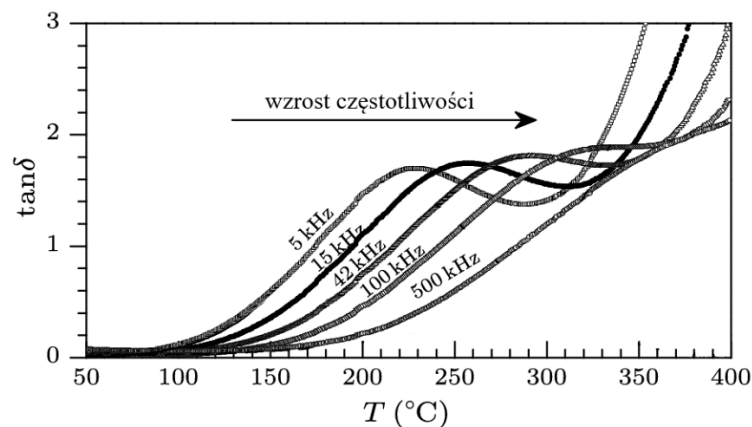
Rys. 17. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dla materiału BNTW [63].

Z kolei w przypadku wyników badań prezentowanych przez autorów artykułów [85, 88] na wykresie przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury można zauważyć trzy anomalie w różnych zakresach temperatur (Rys. 18a). Autorzy zauważyli, że nie wszystkie anomalie są widoczne w przypadku pomiarów wykonanych w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ (Rys. 18b).



Rys. 18. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej BNTW a) dla różnych częstotliwości, b) dla częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ wraz z tangensem kąta strat [85].

Pierwsza anomalia ma miejsce w temperaturze $T = 220^\circ\text{C}$ ($T = 493\text{K}$) dla częstotliwości $f = 100\text{Hz}$ i przesuwa się wraz ze wzrostem częstotliwości ku wyższym temperaturom (do $T = 400^\circ\text{C}$ ($T = 673\text{K}$) dla częstotliwości $f = 100\text{kHz}$). Dla częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ anomalia zanika. Temperatury występowania omawianej anomalii pokrywają się z temperaturami występowania rozmytego maksimum lokalnego tangensa kąta strat dielektrycznych omawianego przez autorów pracy [89], co przedstawia Rys. 19.



Rys. 19. Temperaturowa zależność tangensa kąta strat dielektrycznych BNTW w niskich zakresach temperaturowych dla różnych częstotliwości [89].

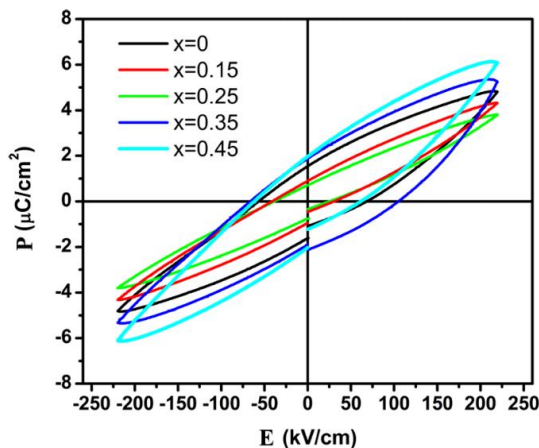
Druga anomalia ma miejsce w wyższym zakresie temperatur, zaczynając od temperatury $T = 520^\circ\text{C}$ ($T = 793\text{K}$) przy częstotliwości $f = 100\text{Hz}$ i również przesuwa się wraz ze wzrostem częstotliwości ku wyższym temperaturom. Według autorów cytowanych prac pierwsza z anomalii jest związana z relaksacją dielektryczną, natomiast druga jest odzwierciedleniem połączenia efektu relaksacji dielektrycznej i zaburzeń przewodnictwa elektrycznego związanych z ruchem termicznym wakansów tlenowych. Autorzy cytowanej pracy [89] podjęli próbę udowodnienia wysuniętej hipotezy poprzez domieszkowanie ceramiki BNTW jonami

Nd. Takie podstawienie skutkowało zmniejszeniem stężenia i korelacji między wakansami tlenowymi oraz wzrostem energii aktywacji, co potwierdziło słuszność powiązania maksimum strat dielektrycznych z występowaniem wakansów tlenowych.

Trzecią anomalię występującą w temperaturze $T = 823^{\circ}\text{C}$ ($T = 1096\text{K}$) autorzy wiążą z przejściem fazowym pomiędzy fazą ferro a paraelektryczną (Rys. 18a-b). W tej temperaturze maksimum osiąga również tangens kąta strat dielektrycznych, co wykazano w pracy [85] (Rys. 18b). Podobnie jak w przypadku pracy [89] tak i tu autorzy nie zaobserwowali pętli histerezy. Nie potwierdzili również obecności efektu piezoelektrycznego.

Jak wspomniano wcześniej, wpływ domieszek tytanu i wolframu nie był poruszany w szerszym zakresie, a dalsze próby poprawy właściwości dielektrycznych oraz elektrycznych BNTW polegały głównie na wprowadzaniu do układu kolejnych modyfikatorów, zazwyczaj w formie homowalencyjnych jonów w miejsce kationu bizmutu Bi^{3+} . W literaturze przedmiotu obecne są doniesienia na temat modyfikacji ceramiki BNTW jonami La. Autorzy pracy [90] zauważyli, że przy stopniowym zastępowaniu jonów Bi^{3+} jonami La^{3+} przejście fazowe przesuwa się w kierunku niższych temperatur. Dodatkowo należy nadmienić, że wzrost stężenia jonów lantanu powoduje zwiększenie wartości przenikalności elektrycznej w temperaturze pokojowej, jednocześnie zmniejszając jej wartość w temperaturze przejścia fazowego. Modyfikację ceramiki BNTW jonami lantanu opisywali również autorzy prac [91] oraz [85], gdzie zasugerowano, że zmniejszenie strat dielektrycznych w wysokich temperaturach następuje dopiero w przypadku stężenia domieszki La większej od $x = 0,75$. Ponadto stwierdzono, że domieszka La pozwala na uzyskanie pętli histerezy oraz znacznie poprawia właściwości piezoelektryczne ceramiki.

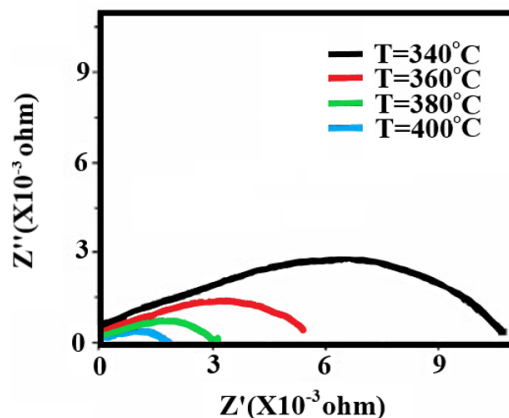
Chociaż uzyskanie pętli histerezy i zbadanie efektu piezoelektrycznego w materiale BNTW jest tak samo trudne jak w przypadku materiału BNO, autorzy pracy [92] domieszkując ceramikę BNTW jonami erbu uzyskali ją w temperaturze pokojowej (Rys. 20).



Rys. 20. Pętla histerezy ceramiki BNTW modyfikowanej erbem [92].

Ograniczenie w postaci maksymalnego nałożonego pola elektrycznego wynosiło $E = 220\text{kV/cm}$, a uzyskana w ten sposób dla niedomieszkowanego BNTW spontaniczna polaryzacja P_S była równa $1.5 \mu\text{C/cm}^2$. Pole koercji E_c wyniosło 50kV/cm .

W przypadku opisywanych materiałów, w parze z badaniami dielektrycznymi często przeprowadzane są badania impedancyjne, w celu dokładnego określenia procesów przewodnictwa elektrycznego w komponentach mikrostruktury. Przykładowe spektra impedancyjne w zakresie temperatur od $T = 340^\circ\text{C}$ ($T = 613\text{K}$) do $T = 400^\circ\text{C}$ ($T = 673\text{K}$) dla materiału BNTW przedstawia Rys. 21 [85].



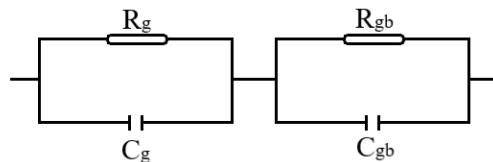
Rys. 21. Widmo impedancji czystego BNTW w zakresach temperatury $T = 340^\circ\text{C}$ ($T = 613\text{K}$) do $T = 400^\circ\text{C}$ ($T = 673\text{K}$) [85].

Dla każdej z temperatur uzyskano dwie, następujące po sobie krzywe. Autorzy sugerują powiązanie pierwszej z nich z procesami zachodzącymi we wnętrzu ziaren, natomiast drugą wiążą ze zjawiskami mającymi miejsce w granicach międzyziarnowych. Końcowa część omawianego wykresu Nyquist'a wskazuje na procesy zachodzące na granicy materiał-elektroda, jednak ze względu na ograniczony zakres częstotliwości nie są one w pełni wyeksponowane. Autorzy przyjęli układ, w którym rezystancję i pojemność ziaren reprezentuje R_g oraz C_g , natomiast w przypadku granic międzyziarnowych są to odpowiednio R_{gb} oraz C_{gb} . Dopasowanie wyników badań do takiego układu pozwoliło uzyskać informacje o rzeczywistych parametrach rezystancji oraz pojemności ziaren i granic międzyziarnowych. Na podstawie uzyskanych wyników rezystywności składników mikrostruktury obliczono przewodność elektryczną i wykreślono zależności w postaci logarytmu naturalnego z przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury. Warto podkreślić, że w mierzonym zakresie temperatur omawiane zależności spełniają prawo Arrheniusa, a autorzy pracy ustalili dodatkowo, że wartość przewodności elektrycznej zmienia się nieznacznie podczas domieszkowania materiału jonami La. Wyliczona energia aktywacji mieściła się w zakresie od 0.86eV do 0.88eV odpowiednio dla przewodności ziaren i przewodności

całkowitej. Energia aktywacji obliczona na podstawie całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury jest nieco większa niż przewodność ziarna. Dzieje się tak dlatego, że ta pierwsza uwzględnia udział granic ziaren. Uzyskane wartości energii aktywacji jednoznacznie sugerują, że zwiększone przewodnictwo elektryczne omawianych materiałów w dużej mierze związane jest z istnieniem wakansów tlenowych.

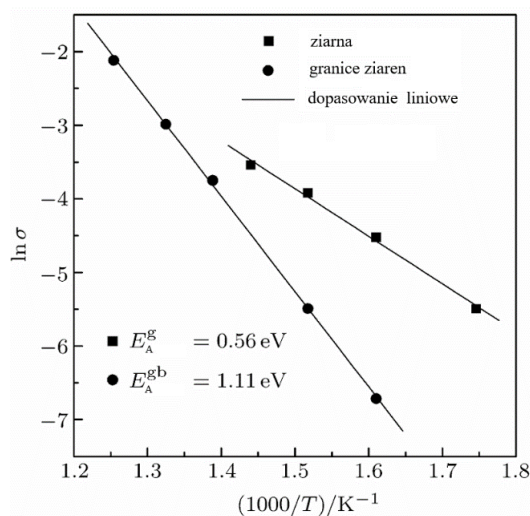
Podobne badania impedancyjne, w nieco szerszym zakresie, przeprowadzili autorzy pracy [86]. Dla różnych temperatur z zakresu od $T = 573\text{K}$ do $T = 797\text{K}$ uzyskano krzywe w formie zdeformowanych półokręgów o znacznie obniżonym środku.

Kształt wykresów Nyquist'a w omawianych pracach wskazuje, że uzyskane wyniki można opisać przy pomocy układu zastępczego składającego się z dwóch połączonych szeregowo elementów Voigta. Jeden z nich przypisany jest własnościom elektrycznym ziaren, drugi granic ziarnowych (Rys. 22).



Rys. 22. Układ zastępczy składający się z dwóch połączonych szeregowo elementów Voigta wykorzystany do przedstawionych badań impedancyjnych.

W oparciu o ten obwód wyznaczono opór oraz pojemność ziaren i granic ziarnowych, a następnie obliczono przewodnictwo elektryczne obu elementów mikrostruktury. Na Rys. 23. przedstawiono logarytm naturalny przewodności w funkcji odwrotności temperaturowej $1000/T$ wraz z wyliczonymi za pomocą zależności Arrheniusa energiami aktywacji.



Rys. 23. Logarytm naturalny przewodności w funkcji odwrotności temperaturowej $1000/T$ wraz z wyliczonymi energiami aktywacji ziaren i granic ziarnowych ceramiki BNTW [86].

Przewodność dla ziaren i ich granic w temperaturze $\sim T = 350^{\circ}\text{C}$ ($T = 623\text{K}$) wyniosła odpowiednio $\sigma_G = 1.12 \times 10^{-2} \text{S/m}$ oraz $\sigma_{GB} = 1.43 \times 10^{-3} \text{S/m}$. Wyliczona energia aktywacji wyniosła $E_G = 0.56 \text{eV}$ oraz $E_{GB} = 1.11 \text{eV}$. Autorzy sugerują, że znaczne obniżenie wartości przewodnictwa elektrycznego w granicach ziarnowych wynika z faktu pełnienia przez nie w próbkach polikrystalicznych roli bariery elektrycznej.

Podobne rezultaty uzyskano podczas badań materiału BNTW w pracy [93]. Przewodność całkowita w temperaturze $T = 1073\text{K}$ wyniosła $\sigma = 2,6 \times 10^{-2} \text{S/cm}$, a energia aktywacji tego procesu w zakresie temperatur od $T = 523\text{K}$ do $T = 1123\text{K}$ jest równa $E_a = 0,91 \text{eV}$. W przypadku przewodności ziaren wartości te osiągnęły odpowiednio $\sigma = 2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ dla temperatury $T = 823 \text{K}$ oraz $E_a = 0,88 \text{eV}$ dla tego samego zakresu temperatur.

Podsumowując przedstawione kompendium literaturowe należy stwierdzić, że struktura ceramiki M-BLPO jest niezaprzeczalnie skomplikowana. Jednak w znacznej części to właśnie rodzaj struktury i morfologia tych materiałów odpowiadają za ich właściwości dielektryczne i elektryczne. Wytwarzanie tego typu materiałów prawie zawsze skutkuje uzyskaniem ceramiki o własnościach ferroelektrycznych, trudno polaryzowanej i charakteryzującej się wysokimi temperaturami przejścia fazowego z fazy ferro do paraelektrycznej. Nieskończona dowolność domieszkowania tych materiałów różnego rodzaju tlenkami, skutkujące szerokimi możliwościami w manipulacji ich właściwościami, tylko wspierają obecne zainteresowanie nimi.

Z zebranych danych literaturowych jasno wynika, że stan wiedzy o materiałach BNO jest niewystarczający. Zauważalne są znaczne rozbieżności dotyczące zarówno struktury, jak również parametrów dielektrycznych, zwłaszcza opisujących ich właściwości w wysokich temperaturach. Przedstawione źródła wskazują na wiele prób poprawy właściwości dielektrycznych i elektrycznych omawianych materiałów, z czego znaczna część skupia się na wprowadzaniu do układu modyfikatorów w postaci jonów tytanu i wolframu. Wytworzone w ten sposób materiały BNTW cechują się polepszonymi właściwościami dielektrycznymi i wysokimi wartościami przewodnictwa elektrycznego w wysokich temperaturach, jednak dokładny wpływ stężenia omawianych domieszek nie jest w pełni wytłumaczony, co ogranicza możliwości aplikacyjne tych związków. Aktualna literatura w zakresie materiałów BNO/BNTW skupia się na poprawie omawianych właściwości poprzez dalsze modyfikacje materiału domieszkami jonów homowalencyjnych, np. lantanem lub erbem, podstawiających się w miejsce jonów bizmutu. Natomiast brak jest zawartych w niej kluczowych informacji o właściwościach ceramiki BNO o ułamkowych stężeniach domieszek tytanu i wolframu.

Inny wniosek nasuwa się przy analizowaniu danych dotyczących technologii otrzymywania BNO i BNTW. Brak jednoznacznych informacji o warunkach technologicznych mających wpływ na formowanie się materiałów i opisane trudności z otrzymaniem ceramiki jednofazowej wymagają wnikliwej analizy. W związku z tym należy szerzej pochylić się nad metodyką ich wytwarzania. Analiza stanu wiedzy w zakresie optymalizacji procesów technologicznych została szerzej opisana w rozdziale (2.4).

2.3 Metodyka badań

W tej części pracy przedstawiono szczegółową charakterystykę zastosowanych metod i technik badawczych. Zaprezentowano również opis narzędzi i instrumentów wykorzystanych do realizacji głównego celu niniejszej dysertacji, wraz z uzasadnieniem wyboru konkretnej metodyki badawczej.

2.3.1 Analiza termiczna

W celu uzyskania jak najlepszej jakości materiałów należy zoptymalizować warunki, w których przeprowadzana jest ich synteza i zagęszczanie. Najważniejsze parametry wpływające na końcowy wynik syntezy to przede wszystkim szybkość grzania, wartość temperatury maksymalnej, czas syntezy, szybkość chłodzenia oraz rodzaj materiału wykorzystywanego jako podsypka [94]. Podobne warunki mają wpływ na jakość otrzymanego materiału również podczas procesu zagęszczania.

Z wyżej wymienionych warunków wyróżnić warto przede wszystkim odpowiedni dobór temperatury maksymalnej syntezy, bowiem od jej wyboru zależy czy w materiale zajdą istotne dla niego reakcje chemiczne, które wpłyną w korzystny sposób na uzyskane właściwości. Temperaturę syntezy materiału ustala się laboratoryjnie przy pomocy metod termicznych [95].

Metody termiczne, czy też ogólnie analiza termiczna, to z definicji zespół metod badania wpływu zmian temperatury na właściwości materiału, w tym na zachodzące w nim przemiany fazowe (m.in. przemiany polimorficzne, parowanie, topnienie, krystalizacja). Analiza termiczna zajmuje się również kinetyką zachodzących pod wpływem temperatury reakcji chemicznych, między innymi reakcji redukcji, rozkładu, czy też utleniania. Można posłużyć się zarówno modelem statycznym, gdzie temperatura zmieniana jest skokowo, a konkretne jej wartości utrzymywane są aż do uzyskania temperaturowej równowagi zachodzących procesów, jak i modelem dynamicznym, w którym zmienność temperatury jest liniowa, co może z kolei wpłynąć na szybkość uzyskiwania wyników [96]. Przedstawione

modele są przykładem metod termicznych definiowanych ze względu na sposób ogrzewania materiału i często wykorzystywane są również do wyznaczenia parametrów kinetycznych takich jak energia aktywacji, oznaczenia termodynamicznych reakcji czy ustalenie czystości substancji i ich trwałości termicznej [97, 98].

Analizę termiczną można również podzielić ze względu na mierzony parametr. Metody te przedstawiono w Tab. 3 [96, 99].

Tab. 3. Rodzaje analizy termicznej. Podział ze względu na mierzony parametr [96, 99].

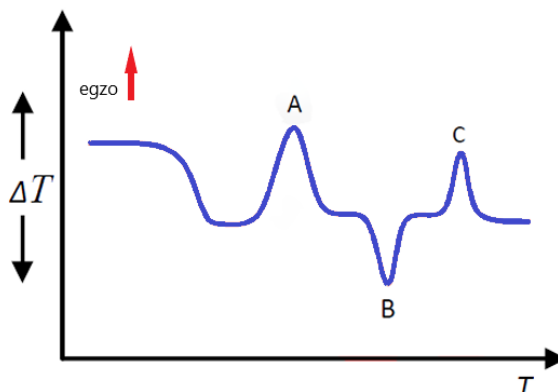
Mierzony parametr	Metoda	Symbol
Temperatura	Krzywe ogrzewania i chłodzenia	TT
Różnica temperatury pomiędzy próbką a wzorcem	Termiczna analiza różnicowa	DTA
Swobodny przepływ strumienia ciepła	Różnicowa kalorymetria skaningowa (typu przepływowego)	DSC
Kompensowany przepływ ciepła	Różnicowa kalorymetria skaningowa (typu kompensacyjnego)	DSC
Zmiana masy	Termograwimetria	TG, DTG
Objętość wydzielającego się składnika gazowego	Detekcja produktów gazowych	EGA

Najbardziej znanymi z wymienionych metod są termiczna analiza różnicowa (DTA) oraz metoda termograwimetryczna, zwana również cieplną grawimetrią (TG).

DTA jest instrumentalną metodą analityczną opartą na rejestracji różnicy temperatury (ΔT) między substancją odniesienia, a substancją badaną, w środowisku o identycznych warunkach temperaturowych. Metoda ta służy do wykrywania i badania przebiegających reakcji chemicznych w fazie stałej i ciekłej, do badania reakcji rozkładu termicznego substancji, przemian fazowych oraz do wyznaczania danych kalorymetrycznych lub reakcji kinetycznych [100].

Występująca podczas badania substancja wzorcowa nie przechodzi żadnych przemian fizycznych i chemicznych w badanym zakresie temperatury, a jej pojemność cieplna jest zbliżona do pojemności cieplnej próbki badanej. Temperatura obu substancji jest taka sama aż do momentu, w którym w badanym materiale pojawi się reakcja związana z poborem lub wydzielaniem ciepła. Różnicę temperatury analizuje się względem czasu lub temperatury pracy, a pomiaru (ΔT) dokonuje się przy pomocy różnicowo połączonych ze sobą termoogniw. Wyniki podawane są jako krzywe różnicy napięć tych termopar w odniesieniu do temperatury. Krzywe te charakteryzują się występowaniem reakcji egzotermicznych, w których temperatura substancji przewyższa temperaturę odniesienia, jak również reakcji endotermicznych, gdzie

energia jest pobierana z otoczenia do układu. Zależność tą przedstawiono na Rys. 24. DTA z powodzeniem stosuje się w wielu obszarach przemysłu, m.in; w przemyśle farmaceutycznym, metalurgii, chemii polimerów, mineralogii czy przemyśle ceramicznym [9, 96-99].



Rys. 24. Przykładowa krzywa DTA. Maksima A i C symbolizują procesy egzotermiczne, z kolei minimum B symbolizuje proces endotermiczny [99].

TG jest metodą, w której analizuje się przyrost lub ubytek masy próbki w funkcji czasu (t) lub temperatury (T), czego efektem jest krzywa TG, prowadzona na termogramie. Pozwala ona na uzyskanie informacji o stabilności termicznej próbek, produktach jej rozkładu lub czasie potrzebnym do zajścia wyznaczonych procesów. Uzyskane krzywe mają złożony przebieg w obszarze przemiany i mogą zawierać pewne nieregularności, za które odpowiadają reakcje wtórne [100]. Proces zmiany masy podczas liniowej zmiany temperatury rejestruje się za pomocą termowagi.

Na termogramach TG można rozróżnić płaski obszar przebiegu krzywej, zwany obszarem plateau, który świadczy o braku rejestracji zmiany masy, lub obszary w których taki ubytek lub przyrost masy miał miejsce. Ze względu na rozmycie wyników dodatkowo stosuje się termograwimetrię różnicową (DTG), której krzywe są pierwszą pochodną krzywych TG po czasie i które pozwalają na wyznaczenie temperatury, w której dany proces lub przemiana zachodzą najszybciej. Krzywe różniczkowe pozwalają również na dokładniejsze wyodrębnienie początków i końców zachodzących procesów, co skutkuje lepszym odróżnieniem nakładających się na siebie efektów termicznych. W rezultacie można z dużą dokładnością wyznaczyć temperaturę syntezy oraz maksymalną temperaturę w procesie zagęszczania [101].

Obie opisane metody zostały wykorzystane w niniejszej pracy i pozwoliły na uzyskanie optymalnych warunków syntezy wytwarzanych materiałów. Badania przeprowadzone zostały przy pomocy derywatografu MOM-Q-1500D z systemem Paulik-Paulik-Erdey firmy MOM-Węgierskie Zakłady Optyczne w Budapeszcie. Derywatograf ten pozwala na jednoczesną

rejestrację zarówno ubytków masy (TG, DTG), jak również efektów cieplnych (DTA), wykorzystując przy tym dynamiczny model ogrzewania próbki. Jednoczesne stosowanie metod DTA/TG/DTA pozwala na uzyskanie kompleksowej informacji z zakresu analizy termicznej.

Badania próbek przeprowadzono w atmosferze powietrza w zakresie do 1273K i z szybkością nagrzewania pieca $dT/dt = 10K/min$. Za substancję wzorcową o dużej stabilności termicznej i słabej reaktywności, w badanym zakresie temperatury, posłużył tlenek glinu Al_2O_3 . Badaniom poddano zarówno odpowiednie, stechiometryczne mieszaniny nieprzereagowanych substratów, jak również zsyntezowane materiały. Analiza termiczna zsyntezowanych materiałów miała na celu potwierdzenie poprawnego doboru warunków technologicznych syntezy oraz pozwoliła na uzyskanie rejestru zmian zachodzących procesów podczas wysokotemperaturowego spiekania materiałów. Wyniki przedstawione zostały przy pomocy termogramów w rozdziale 4.1.

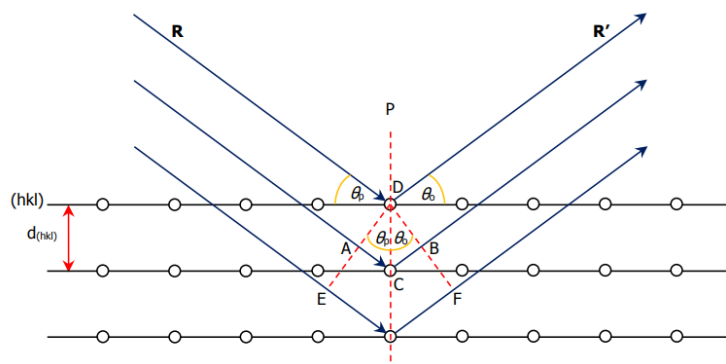
2.3.2 Dyfrakcja rentgenowska

Do scharakteryzowania struktury krystalicznej otrzymanych materiałów posłużyła metoda dyfraktometrii rentgenowskiej XRD (ang. X-Ray Diffraction), która jest szeroko stosowaną metodą badawczą w wielu dziedzinach fizyki ciała stałego oraz inżynierii materiałowej [102-106].

W badaniach tych wykorzystuje się fakt zbieżności długości fal elektromagnetycznych z zakresu promieniowania Rentgenowskiego ($\lambda = (10^{-12}-10^{-8})m$) z wielkością stałych sieciowych komórki elementarnej (rzędu 1\AA). Wspomniana korelacja parametrów sieciowych i długości fal promieniowania rentgenowskiego pozwala obserwować zjawisko uginania się fal elektromagnetycznych na strukturach kryształów. Prawo to, zwane prawem Braggów-Wulfa, opisuje zależność wiążącą geometrię kryształu z długością fali, padającego na nie promieniowania i z kątem, pod którym jest obserwowane maksimum interferencyjne (Rys. 25) [107].

„Promieniowanie X, odbite od poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych zostaje wzmocnione interferencyjnie w momencie, gdy różnica dróg optycznych promieni odbitych (ΔS) od sieciowych płaszczyzn równoległych jest równa całkowitej długości fali (λ) lub jej wielokrotności (n).”(11) [108].

$$\Delta S = n\lambda \quad (11)$$



Rys. 25. Schematyczne przedstawienie odbicia się promieniowania rentgenowskiego od równoległych płaszczyzn sieciowych kryształu [108].

Różnica dróg promieni odbitych od dwóch pierwszych płaszczyzn sieciowych jest określona następująco (12):

$$\Delta S = AC + CB \quad (12)$$

Uwzględniając dwie poniższe zależności (13, 14):

$$AC = CB = CD \sin \theta \quad (13)$$

$$CD = d_{hkl} \quad (14)$$

otrzymujemy finalną wersję wzoru Braggów (15):

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (15)$$

gdzie:

d_{hkl} - odległość między płaszczyznami, wskaźniki Millera płaszczyzn atomowych,

λ - długość fali,

θ - kąt odbłyску,

n - rząd refleksu dyfrakcyjnego.

Spełnienie tego warunku jest konieczne do uzyskania wzmocnienia interferencyjnego fal rozpraszanych.

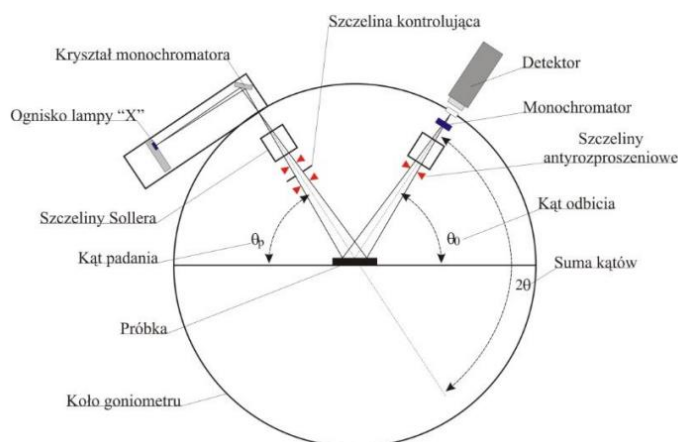
Biorąc pod uwagę fakt, że badana próbka składa się z olbrzymiej liczby krystalitów o różnych rozmiarach i przypadkowym uporządkowaniu, do pełnej analizy struktury i spełnienia warunków równania Braggów (15) wykorzystywane są monochromatyczne wiązki promieniowania rentgenowskiego o znanej, stałej długości fali λ i jak najszerszym zakresie kąta padania promieni tej wiązki θ do płaszczyzny krystalograficznej. Ponieważ $\sin \theta \leq 1$, i $n \geq 1$, to do uzyskania odbicia dyfrakcyjnego musi zostać spełniony kolejny warunek, a mianowicie $\lambda \leq 2d_{max}$ mówiący o największej odległości sąsiadujących ze sobą płaszczyznach sieciowych [102-105].

Widmo promieniowania składa się zawsze z widma ciągłego, powstałego w wyniku samego hamowania elektronów, jak również z nakładającego się na nie widma charakterystycznego zależnego od składu pierwiastkowego materiału anody lampy rentgenowskiej. Proces hamowania jest nagły i zależny od wielkości przyłożonego napięcia – przyłożenie wyższego napięcia przekłada się na wyższą energię promieniowania, a co za tym idzie, na jej zwiększoną przenikliwość [109]. Możliwość manipulacji natężeniem powstałego promieniowania przekłada się więc na uzyskanie linii dyfrakcyjnych dobrej rozdzielczości.

Dyfraktometr rejestrujący położenia i natężenia wiązek odbitych za pomocą detektorów licznikowych (np. liczników proporcjonalnych, scyntylacyjnych lub półprzewodnikowych) standardowo składa się z trzech zasadniczych części:

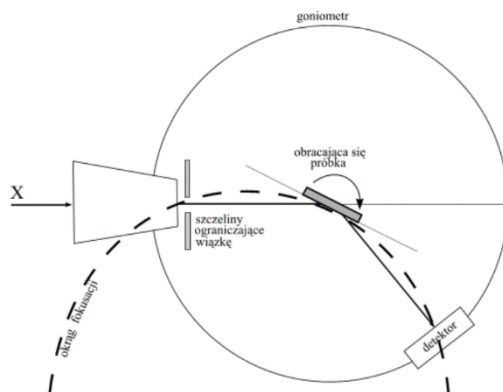
- lampy rentgenowskiej z generatorem wysokiego napięcia,
- goniometru, na którym umieszczona jest płaska próbka i licznik,
- układów rejestrujących.

W dyfraktometrii proszkowej stosuje się dwa typy geometrii układu pomiarowego: Debye’a-Scherrer’a (transmisyjna) i Bragga-Brentano (odbiciowa). Główną różnicą pomiędzy nimi jest inny rodzaj stolika z miejscem na próbkę. Drugi z wymienionych typów geometrii służy nie tylko do badań proszków, ale również do litych materiałów polikrystalicznych o płaskiej powierzchni [110-113]. Dlatego też ta metoda ogniskowania promieniowania dyfrakcyjnego została użyta w niniejszej pracy. Polega ona na wysyłaniu wiązki promieniowania monoenergetycznego generowanej przez lampę rentgenowską na próbkę ustawioną w osi goniometru. W tym układzie przemieszczeniu ulega zarówno źródło promieniowania jak i detektor. Kąt θ pomiędzy detektorem a próbką oraz pomiędzy źródłem promieniowania a płaszczyzną wyznaczoną przez powierzchnię próbki jest taki sam, co zilustrowano na Rys. 26 [101].



Rys. 26. Schemat budowy dyfraktogramu z wyznaczonymi kątami między wektorami promieniowania i dyfrakcji [101].

Ideą tej metody jest to, że spełniony zostaje warunek ogniskowania Bragga w momencie, gdy zarówno ognisko lampy rentgenowskiej, badana ruchoma próbka, jak również szczelina detektora ustawione są na jednym okręgu, zwanym okręgiem fokusacji, a powierzchnia tej próbki jest do tego okręgu styczna [114]. Schemat pomiaru metodą Bragga-Brentano został przedstawiony na Rys. 27 [115].



Rys. 27. Schemat pomiaru metodą Bragga – Brentano [115].

W efekcie przeprowadzanych pomiarów intensywności ugiętego promieniowania w funkcji kąta padania otrzymuje się dyfraktogramy rentgenowskie, ściśle zależne od struktury kryształu badanej ceramiki. Dzieje się tak z tego względu, że każda substancja posiada określone fazy krystaliczne o charakterystycznych rozkładach linii interferencyjnych na rentgenogramach (natężenia oraz położenia linii dyfrakcyjnych), co pozwala na ich dokładną identyfikację [5, 107, 116].

Jeżeli nieznan jest skład fazowy próbki, linie na rentgenogramach ocenia się względem ich rozmieszczenia i intensywności, a następnie porównuje się wyniki doświadczalne z odpowiednimi wzorcami. Jeżeli skład fazowy jest możliwy do przewidzenia, intensywność i odległości międzypłaszczyznowe porównuje się z wzorcami przewidywanych składników fazowych. Identyfikacja faz musi zostać przeprowadzona z wysoką dokładnością, dlatego uzyskane refleksy o słabej intensywności muszą być łatwo rozróżnialne. Im wyższa ilość refleksów o dobrej rozdzielczości, tym dokładniejsza analiza. Porównania dokonuje się w oparciu o materiały wzorcowe uzyskane na drodze teoretycznej lub doświadczalnej [117, 118]. Stałe sieciowe wyznacza się z położenia linii dyfrakcyjnych, podczas gdy natężenia poszczególnych linii określają rozmieszczenie atomów wewnątrz sieci. Strukturę kryształu uzyskuje się po ustaleniu typu sieci, a następnie obliczeniu liczby atomów przypadających na daną komórkę elementarną wykorzystując do tego jej wymiary, gęstość oraz skład chemiczny [116].

Analizując powyższe należy stwierdzić, że w badaniach XRD ważną rolę odgrywa kwestia rozkładu promieni interferencyjnych na rentgenogramach, co jest uwarunkowane długością fali rentgenowskiej, rodzajem komórki elementarnej badanego materiału oraz wielkością jego stałych sieciowych. Z tego względu należy szerzej pochylić się nad tym zagadnieniem. Bardzo istotną kwestią pozostaje poszerzenie maksimów dyfrakcyjnych oraz natężenie promieniowania interferencyjnego I_{hkl} . Bombardując próbkę monoenergetycznym promieniowaniem, dla kątów spełniających warunek Braggów uzyskiwane są refleksy, które można zindeksować wskaźnikami Millera h , k , l . Kinetyczna teoria dyfrakcji mówi, że natężenie tych refleksów jest proporcjonalne do kwadratu czynnika struktury, co opisane zostało w następujący sposób (16) [119]:

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 \quad (16)$$

Rejestracja tych refleksów dla różnych wartości wskaźników Millera pozwala na uzyskanie informacji o położeniach atomów w komórce elementarnej, a uzyskane obrazy interferencyjne pozwalają na wyznaczenie rozmiarów tej komórki, rozmiarów krystalitów oraz ogólnej struktury krystalicznej. Na intensywność linii dyfrakcyjnej wpływa głównie kąt przesunięcia fazowego, jak również atomowy czynnik rozpraszania atomu w komórce elementarnej, który reprezentuje stosunek natężenia promieniowania rozproszonego przez cały atom do natężenia promieniowania rozproszonego tylko przez jego pojedynczy elektron. W zaawansowanych badaniach rentgenowskich bierze się również pod uwagę dodatkowe czynniki osłabiające natężenie promieniowania interferencyjnego [102-105].

Należą do nich m.in.:

- czynnik Lorentza L_p określający wpływ polaryzacji promieniowania X i wyrażający zależność między parametrami sieci odwrotnej do parametrów pomiaru,
- czynnik polaryzacji Thomsona mówiący o tym, że niektóre drgania pojedynczych elektronów są źródłem promieniowania rozproszonego,
- czynnik absorpcji uwzględniający przenikanie promieniowania przez kryształ,
- czynnik odwrotności płaszczyzn uwzględniający liczbę równoznacznych płaszczyzn sieciowych odbijających promieniowanie w identycznym kierunku.

Badania rentgenowskie, ze względu na swoją skomplikowaną formę, wymagają każdorazowego zoptymalizowania pomiaru. Innym typem badań posłużymy się w przypadku identyfikacji faz lub analizy ilościowej, a innym do określenia struktury i tekstury materiału.

Sam rodzaj i kształt badanego materiału również istotnie wpływa na warunki przeprowadzanego badania, a zwłaszcza na czas trwania analizy.

W celu udokładnienia uzyskanych parametrów struktury krystalicznej stosuje się analizę Rietvelda. Technika ta w większości przypadkach pozwala na ustalenie dokładnych parametrów komórki elementarnej $a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$, ilościowej zawartości faz, parametrów obsadzeń oraz pozycji atomów x, y, z na podstawie tylko wstępnych danych, zawartych w modelu teoretycznym. Analiza Rietvelda wymaga możliwie najszerszego zakresu kąta 2θ . Obliczenia wykonywane są kolejno punkt po punkcie za pomocą metody najmniejszych kwadratów, której zastosowanie wymaga utworzenia funkcji mającej postać sumy ważonej kwadratów różnic między wartościami natężeń eksperymentalnych i teoretycznych, obliczonych na podstawie założonego modelu struktury [120]. Sumowanie jest wykonywane dla wszystkich punktów powstałych refleksów. W praktyce polega ona na porównywaniu dyfraktogramów eksperymentalnych z dyfraktogramami teoretycznymi obliczonymi na podstawie założonego modelu struktury krystalicznej tak długo, aż kolejne zmiany pozwolą na uzyskanie najlepszego dopasowania [121]. Takie zmiany mogą przyjąć zarówno formę modyfikacji parametrów sieciowych, takich jak stałe sieciowe, parametry izotropowe czy parametry tekstury, jak również formę zmian warunków doświadczalnych, m.in. poprawę asymetrii linii dyfrakcyjnej, przesunięcia próbki na goniometrze, większej redukcji tła lub dopasowanie czynnika skali [6]. Na podstawie uzyskanych w ten sposób danych można finalnie przeprowadzić analizę fazową, której wzór jest następujący (17) [122]:

$$W_p = \frac{S(Z \cdot M \cdot V)}{\sum_{i=1}^n S(Z \cdot M \cdot V)} \cdot 100\% \quad (17)$$

gdzie:

W_p - zawartość procentowa fazy p w mieszaninie faz (% wag.),

S - suma czynnik skali,

Z - liczba cząsteczek w komórce elementarnej,

M - masa cząsteczkowa (w jednostkach masy atomowej),

V - objętość komórki elementarnej (w Å).

Pomiary rentgenowskie przeprowadzono na dyfraktometrze Empyrean PANalytical z lampą o anodzie miedzianej zasilanej prądem o natężeniu $I = 30\text{mA}$ i napięciu $U = 40\text{kV}$ oraz licznikiem paskowym PIXCell.

Warunki pomiarowe dla wszystkich składów były następujące:

- temperatura pomiaru $T = 298\text{K}$,
- długość fali $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54178\text{Å}$,

- zakres kątowy: $10^\circ \div 150^\circ$,
- krok przesuwu licznika $\Delta\theta = 0,02^\circ$,
- czas zliczania impulsów $t = 1000 \text{ s/krok}$,
- szczelina dywergencyjna (div) na wiązce padającej = $\frac{1}{2}^\circ$,
- szczelina antyrozproszeniowa (AS) na wiązce padającej = 1° ,
- szczelina na wiązce ugiętej = 7.5 mm,
- zastosowane szczeliny: Soller 4° .

Wstępna analiza uzyskanych wyników pozwoliła ocenić występujące w próbce fazy, a przeprowadzenie szczegółowej analizy Rietvelda doprowadziło do uzyskania informacji na temat ich ilościowej zawartości. Za pomocą analizy Rietvelda wyznaczono również parametry komórek elementarnych oraz gęstość teoretyczną wytworzonych materiałów. Otrzymane wyniki porównano z dostępną literaturą w celu ustalenia poprawności analiz oraz porównano między sobą, co pozwoliło na określenie wpływu na badane parametry zarówno zmiennej koncentracji domieszek w badanych materiałach, jak również zmiennych warunków technologicznych ich wytwarzania. Otrzymane rentgenogramy i ich analizę wraz z analizą Rietvelda przedstawiono w działach 4.2.2 oraz 4.3.2.

2.3.3 Gęstość względna

Znając z przeprowadzonych badań dyfrakcyjnych wymiary komórki elementarnej oraz rodzaj i ilość atomów wchodzących w jej skład, można wyznaczyć gęstość teoretyczną próbki. Taką teoretyczną gęstość można następnie porównać z gęstością bezwzględną, zmierzoną metodą hydrostatyczną, bazującą na prawie Archimedesesa. Gęstość tę wyznacza się korzystając ze wzoru (18):

$$\rho_b = \frac{m_s}{m_n - m_w} \cdot \rho_w \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \quad (18)$$

gdzie :

ρ_b - gęstość bezwzględna wypraski,

m_s - masa próbki suchej,

m_n - masa próbki nasyconej wodą w powietrzu,

m_w - masa próbki nasyconej wodą w wodzie,

ρ_w - gęstość wody w temperaturze otoczenia ($0,9973 \text{ g/cm}^3$).

Na potrzeby niniejszej pracy pomiary niezbędnych parametrów koniecznych do zastosowania wzoru (18) przeprowadzono przy pomocy analitycznej wagi laboratoryjnej RADWAG PS750/X mierzącej z dokładnością do $\pm 0,0001 \text{ g}$. Wyznaczono również gęstość pozorną, jako stosunek masy suchej próbki do jej objętości (19), przy czym parametry

geometryczne próbki pozwalające wyliczyć jej objętość wyznaczono przy pomocy suwmiarki elektrycznej z dokładnością ($\pm 0,01\text{mm}$).

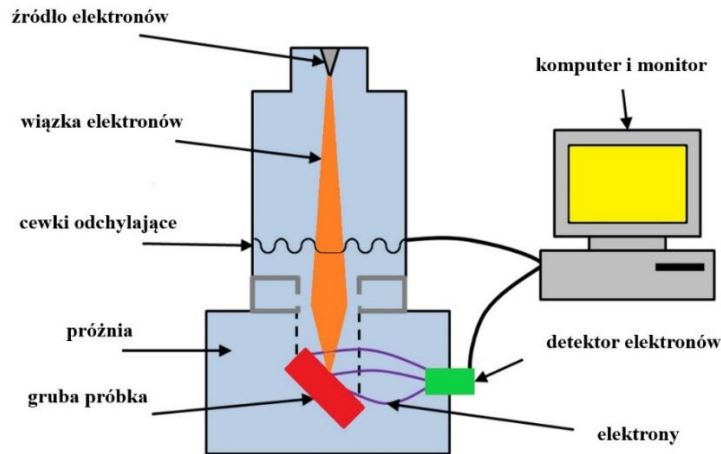
$$\rho_{EKSP} = \frac{m}{V} \quad (19)$$

Stosunek gęstości teoretycznej do gęstości eksperymentalnej jest miarą gęstości względnej otrzymanego materiału. Jest to jedno z bazowych kryteriów oceny jakości materiału. Wyniki gęstości względnej badanych materiałów przedstawiono w podrozdziałach dotyczących analizy rentgenowskiej 4.2.2 oraz 4.3.2.

2.3.4 Badania mikrostruktury oraz składu chemicznego

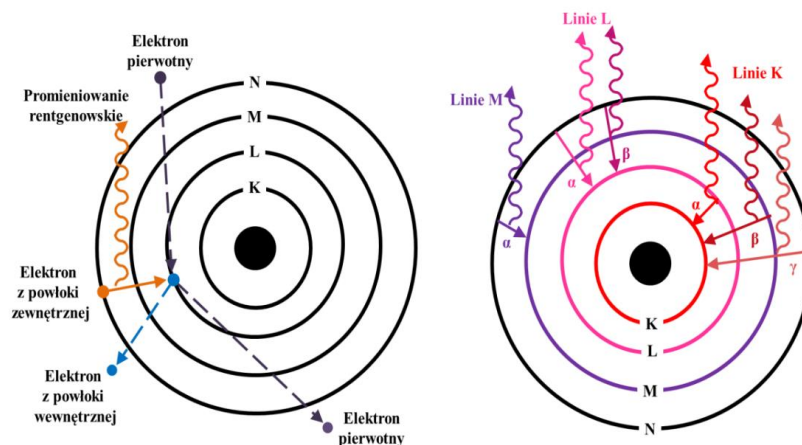
Skaningowa mikroskopia elektronowa jest obecnie jedną z najważniejszych metod badania materiałów. Dokładne zbadanie mikrostruktury materiałów ceramicznych, w formie określenia morfologii powierzchni oraz rozkładu defektów krystalicznych, jest niezwykle ważne z punktu widzenia analizy ich właściwości [124, 125]. Wpływ na to ma fakt, że o właściwościach materiałów nie decyduje jedynie budowa ziaren, ale istotne są również takie własności jak defekty strukturalne czy rodzaj rozwinięcia powierzchni ziaren i granic międzyziarnowych. Skaningowy mikroskop elektronowy umożliwiający badania mikrostruktury pozwala na uzyskanie powiększonego obrazu o dużej rozdzielczości mikroobszarów badanych substancji, identyfikację grup materiałowych oraz weryfikację poprawności wykonania procesu wytwarzania materiałów [126]. Dodatkowo, w przypadku materiałów wielofazowych, metoda pozwala na uzyskanie informacji na temat faz składowych, udziału tych faz i wzajemnego rozmieszczenia [127].

Badanie polega na skanowaniu powierzchni punkt po punkcie lub linia po linii wiązką elektronów o rozmiarach nanometrycznych, emitowaną przez elektronooptyczny układ mikroskopu zwany działem elektronowym. Wiązka ta jest następnie przyspieszana polem o napięciu od kilku kV do kilku MV i osiąga znaczną prędkość. Ogniskowanie wiązki odbywa się przy udziale układu soczewek elektromagnetycznych i apertur sterujących służących do kontroli jej kształtu i wielkości. Cały proces tworzenia wiązki odbywa się w próżni, co zapewnia uzyskanie niezbędnej prędkości i poprawnego ukierunkowania omawianego strumienia elektronów [128-131]. Wiązka skanująca bombardując próbkę traci energię kinetyczną i zostaje zaabsorbowana, odbita lub całkowicie przeniknie badaną substancję. Przeprowadzenie analizy polega na zarejestrowaniu sygnałów odbitych, a ich ilość zależy od badanego materiału. Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiono na Rys. 28 [119].



Rys. 28. Schemat przedstawiający budowę mikroskopu SEM [119].

Efektom bombardowania jest emitowanie przez badaną substancję charakterystycznego sygnału. Sygnał ten może przyjąć postać elektronów wtórnych, wstecznie rozproszonych, elektronów Augera lub, w przypadku analizy XRD, promieniowania rentgenowskiego. Widmo ciągłe (tła) powstałe w wyniku hamowania i rozpraszania elektronów nie zostaje uwzględnione w analizie. Istotnym jest za to promieniowanie charakterystyczne badanej substancji, które powstaje podczas wybijania elektronów z wewnętrznych powłok atomów i powstawaniu w ich miejscach luk. Powstała luka musi zostać zapełniona przez elektron z wyższej powłoki, czemu towarzyszy emisja nadmiaru energii w postaci kwantów promieniowania rentgenowskiego o częstotliwościach charakterystycznych dla danej substancji [128-131] (Rys. 29).



Rys. 29. Wizualizacja efektu powstawania promieniowania charakterystycznego [119].

Promieniowanie to dociera do odpowiednich detektorów mikroskopu, a następnie przetwarzane jest na obraz cyfrowy próbki. Generowany obraz nie jest więc obrazem rzeczywistym. Metoda pozwala przy wykorzystaniu odpowiednio przyspieszonej wiązki elektronów, niosących ze sobą falę materii o długości równej $\lambda = 0,05\text{nm}$ na uzyskanie

powiększenia nawet do 3000 000x. Obrazy cechuje wysoka rozdzielczość i głęboka ostrość, efektem czego jest ich „trójwymiarowy charakter”, szczególnie przydatny do badań topografii przełamów [102, 128-131]. Dla porównania, konwencjonalne mikroskopy metalurgiczne wykorzystujące widzialną długość fali świetlnej o przedziale $\lambda = (350-750)\text{nm}$ nie dają dobrej jakości obrazu przy powiększeniu większym niż 2 000x.

Rejestrację emitowanego przez próbkę widma rentgenowskiego zawdzięczamy detektorom EDS. Detektory te są systemem analitycznym dodatkowo montowanym w mikroskopach SEM. Uzyskane wyniki są przedstawiane w postaci zależności liczby zliczeń w funkcji energii (częstotliwości) wychwyconego promieniowania. Tak przedstawione widmo charakteryzuje się obecnością charakterystycznych maksimów. Odczytanie położenia otrzymanych pików na skali energii pozwala na przeprowadzenie jakościowej analizy składu chemicznego. Liczba zliczeń z kolei reprezentuje natężenie zarejestrowanego promieniowania i pozwala na przeprowadzenie analizy ilościowej, czego efektem jest uzyskanie informacji dotyczących stężenia występujących w próbce pierwiastków [132]. Stężenie wykrytych pierwiastków wyrażone jest np. w % wagowych, a sama analiza przy odpowiedniej kalibracji pozwala wykrywać pierwiastki w zakresie zawartości około $0,1 \div 0,5$ % wag [124, 133-134]. Obie analizy są istotne z punktu widzenia weryfikacji poprawności zastosowanych warunków technologicznych podczas wytwarzania materiałów.

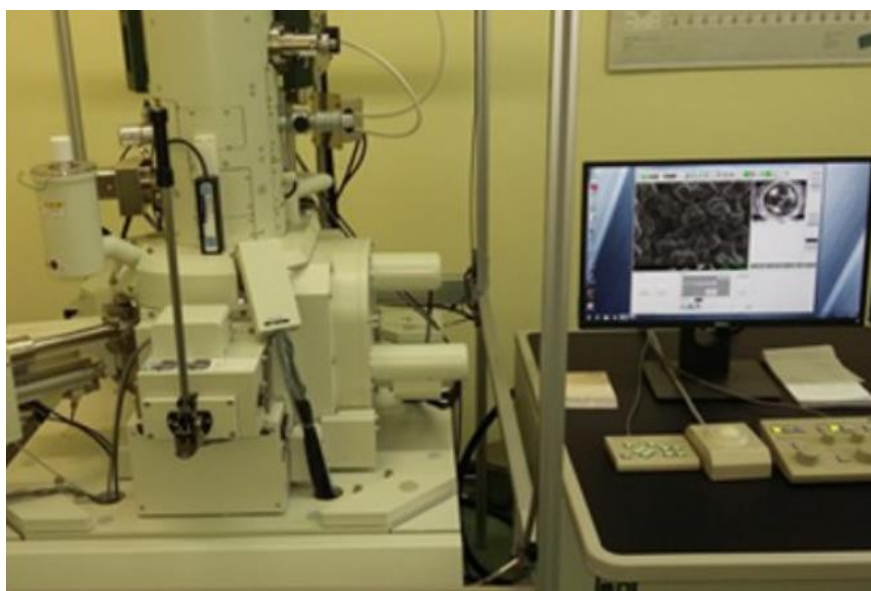
Do zobrazowania rozkładu pierwiastków w wybranych mikroobszarach (tzw. mapping) metodą EPMA również wykorzystuje się detektory EDS. Zasada działania w tym przypadku jest podobna do rejestrowania cyfrowych obrazów SEM. Wytworzona wiązka elektronów punkt po punkcie lub linia po linii skanuje wskazany obszar, rejestruje promieniowanie odbite i przypisuje je konkretnym pierwiastkom [132]. Efektem jest wytworzenie swoistej ‘mapy’ odzwierciedlającej z dużą dokładnością rozmieszczenie pierwiastków w badanym obszarze. Mapy te składają się ze zbioru punktów, a każdy pojedynczy punkt odwzorowuje konkretny pierwiastek. Stopień zagęszczenia tych punktów na uzyskanych obrazach ściśle określa stopień zagęszczenia konkretnych pierwiastków w danych mikroobszarach. Zaletą mappingu jest również możliwość stwierdzenia faz obcych w materiale, jednak w przypadku dużej homogeniczności próbek i niewielkich różnic w rozkładzie pierwiastków metoda traci na dokładności [125, 135].

W przypadku litych próbek badania SEM oraz EDS można wykonać zarówno na powierzchniach jak i na przełamach. W przypadku analizy SEM powierzchni próbek należy jednak pamiętać o takim przygotowaniu próbki, by badane obszary zostały dobrze oczyszczone z zanieczyszczeń pozostałych po procesie zagęszczania i przy tym były nienaruszone

mechanicznie. Przełamy próbek tworzy się w efekcie rozdzielania materiału, co dodatkowo pozwala na poznanie mechanizmów procesu pęknięcia. Przed przystąpieniem do badań na powierzchnię próbki (lub powierzchnię przełamu) napyła się przy użyciu napyłarki próżniowej cienką warstwę złota, co zapewnia sprawny proces odprowadzania z badanej powierzchni nadmiaru elektronów, a tym samym zapobiega jej przeładowaniu (wypaleniu) przez wiązkę elektronów [136-139].

Badania mikrostruktury wszystkich składów wykonano przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-7100F TTL LV (Rys. 30) wyposażonego w spektrometr RTG JEOL-EDXS o energetycznej zdolności rozdzielczej 138eV umożliwiające analizę jakościową i ilościową w mikroobszarach pierwiastków (o średnicy ok. 1 μm) o liczbie atomowej $Z \geq 5$ (od boru wzwyż). Mikroskop pozwala na zakres powiększeń od x10 do x1000000 oraz zakres zmian napięcia przyspieszającego od 200eV do 30keV. Mikroskop bazuje na nowoczesnej soczewce ogniskującej typu sem-in-lens, która nie wytwarza pola magnetycznego dookoła próbki [140] oraz na filtrze energetycznym R-filter, który pozwala na detekcję obrazowania nakładających się sygnałów w postaci elektronów wtórnych oraz wstecznie rozproszonych, co zostało szerzej opisane w pracy [141].

W badaniach wykonanych w ramach realizacji niniejszej pracy wykorzystywano wiązkę elektronów o energii 15keV. Próbki oczyszczono z zanieczyszczeń w płuczce ultradźwiękowej z użyciem acetonu, a następnie napyłano na nie cienką warstwę złota. Otrzymane obrazy cyfrowe przedstawione zostały w podrozdziałach 4.2.1 oraz 4.3.1.



Rys. 30. Mikroskop elektronowy JEOL JSM-7100F TTL LV.

2.3.5 Badania dielektryczne

Badania dielektryczne pozwalają określić oddziaływanie pola elektrycznego z badanym materiałem i dostarczają wielu cennych informacji na temat jego właściwości elektrycznych.

Z definicji materiałów dielektrycznych wynika, że idealny dielektryk charakteryzuje się praktycznie całkowitym brakiem ładunków swobodnych, a główną rolę w kształtowaniu jego właściwości elektrycznych pełnią, wykonujące ograniczone ruchy względem położenia równowagi, ładunki związane. Jednak najważniejszą z aplikacyjnego punktu widzenia własnością dielektryków jest zdolność do gromadzenia ładunku. Granica między przewodnikiem, a dielektrykiem nie jest jednoznacznie określona. Aby zaliczyć materiał w poczet dielektryków, musi on spełniać następujące wymagania [142-147]:

- posiadać przerwę energetyczną o szerokości powyżej 3eV,
- charakteryzować się przewodnością elektryczną o wartości mniejszej niż $10^{-6}\Omega\text{m}^{-1}$,
- jego straty dielektryczne, a konkretnie tangens kąta strat, nie może przekraczać wartości 0,5 dla przyłożonego pola o częstotliwości z zakresu $f = (50-10^6)\text{Hz}$.

W materiale dielektrycznym umieszczonym w zewnętrznym polu elektrycznym zachodzi zjawisko polaryzacji związane z powstaniem w jego objętości elektrycznego momentu dipolowego oraz pojawieniem się na jego powierzchni ładunku elektrycznego. Na polaryzację całkowitą składają się dwa elementy:

- polaryzacja deformacyjna – sprężysta, która jest związana z indukowaną przez pole polaryzacją elektronową, atomową i jonową,
- polaryzacja dipolowa (orientacyjna) - wywołana porządkowaniem się trwałych dipoli (ich przeorientowaniem się) pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego.

W dielektryku znajdującym się w zewnętrznym polu elektrycznym indukują się skierowane równoległe do kierunku pola dipole elektryczne o momencie dipolowym wyrażonym wzorem (20):

$$\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (20)$$

gdzie \vec{r}_i – reprezentuje położenie ładunku q_i , natomiast istniejące już dipole zostają odwrócone zgodnie z kierunkiem pola. Moment dipolowy jest proporcjonalny do natężenia pola, co można opisać zależnością (21):

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (21)$$

Współczynnik proporcjonalności α jest polaryzowalnością. W tym miejscu należy wspomnieć o wektorze polaryzacji (\vec{P}) zdefiniowanym jako suma makroskopowych momentów dipolowych wszystkich atomów lub cząsteczek przypadających na jednostkę objętości V (22):

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i^n \vec{p}_i \quad (22)$$

gdzie n jest liczbą cząsteczek w jednostce objętości.

Jak już wspomniano wcześniej, polaryzacja polega na gromadzeniu ładunków na powierzchni dielektryka. Ładunki te wytwarzają wewnątrz dielektryka własne pole elektryczne zwane polem indukcji elektrycznej. Pole to jest opisane wektorem, a jego kierunek jest przeciwny do kierunku zewnętrznego pola elektrycznego, a więc osłabia je. Makroskopowy opis dielektryka w zewnętrznym jednorodnym polu elektrycznym sprowadza się więc do podania zależności pomiędzy wektorem natężenia pola elektrycznego (\vec{E}), wektorem indukcji elektrycznej (\vec{D}) i wektorem polaryzacji (\vec{P}). Po umieszczeniu rzeczywistego dielektryka w jednorodnym polu elektrycznym (miedzy okładkami kondensatora próżniowego podłączonego do źródła napięcia stałego) przepływa przez niego prąd elektryczny będący sumą dwóch składowych - jednej zanikającej w czasie i związanej z polaryzowaniem się dielektryka oraz drugiej, niezależnej od czasu i związanej z przewodnictwem elektrycznym.

Wektor polaryzacji w polu elektrostatycznym lub w polach wolnozmiennych w jednorodnym dielektryku izotropowym jest proporcjonalny do wektora natężenia tego pola i ma ten sam kierunek, a przenikalność elektryczna jest wielkością rzeczywistą (nazywana statyczną przenikalnością elektryczną) (23):

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\vec{E} \quad (23)$$

gdzie:

ε_0 to przenikalność elektryczna próżni równa $8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m,

ε_r to przenikalność elektryczna względna.

Pomiędzy wektorem natężenia pola elektrycznego (\vec{E}), wektorem indukcji elektrycznej (\vec{D}) i wektorem polaryzacji (\vec{P}) zachodzi związek (24) [148]:

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E} \quad (24)$$

Z powyższego wzoru można wyznaczyć względną przenikalność elektryczną (25):

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} \quad (25)$$

W zmiennym polu elektrycznym w dielektrykach rzeczywistych występują straty energii związane z przewodnictwem elektrycznym i polaryzacją relaksacyjną, toteż ich zachowanie w takich polach jest opisywane przy pomocy liczb zespolonych.

Weźmy pod uwagę kondensator podłączony do źródła wytwarzającego zmienne sinusoidalne napięcie (26):

$$U = U_0 e^{j\omega t} \quad (26)$$

W wyniku takiego podłączenia powstanie w nim zmienne sinusoidalne pole elektryczne (27):

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t} \quad (27)$$

Pole to będzie indukować w dielektryku zmiany w rozmieszczeniu ładunków, opisane przez wspomniany wcześniej wektor indukcji elektrycznej (\vec{D}), zwany także wektorem przesunięcia, ponieważ jest on przesunięty w fazie względem natężenia pola elektrycznego o kąt δ (28):

$$\vec{D} = \vec{D}_0 e^{j\omega t - \delta} \quad (28)$$

Zależność między wektorami (\vec{E}) i (\vec{D}) można zapisać w postaci (29):

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon^* \vec{E} \quad (29)$$

gdzie:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (30)$$

oznacza zespoloną przenikalność elektryczną dielektryka, ε' jest względną przenikalnością elektryczną, zaś ε'' jest czynnikiem strat.

Korzystając z powyższych zależności składową rzeczywistą i urojoną można wyrazić zależnościami (31, 32):

$$\varepsilon' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (31)$$

$$\varepsilon'' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (32)$$

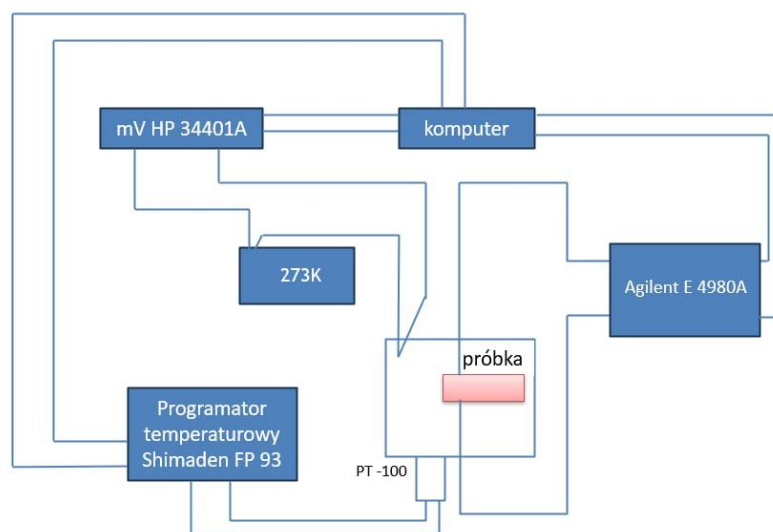
$$\text{a:} \quad \text{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (33)$$

Względna przenikalność elektryczna jest więc liczbową miarą zdolności polaryzacyjnych dielektryka i jest definiowana poprzez stosunek natężenia pola elektrycznego E_0 wytworzonego przez ładunek Q w próżni do natężenia pola elektrycznego wytworzonego przez ten sam ładunek w dielektryku. W praktyce względną przenikalność elektryczną mierzy się jako stosunek pojemności C kondensatora wypełnionego dielektrykiem do pojemności próżniowego kondensatora o takich samych parametrach geometrycznych. Mierząc zależność temperaturową przenikalności elektrycznej można uzyskać informacje o istnieniu przemiany

fazowej z fazy FE do PE, temperatury jej występowania oraz określenie rodzaju przemiany – czy jest to przejście ostre I lub II rzędu czy przejście rozmyte [149-152]. Drugim ważnym parametrem mierzonym zazwyczaj razem z temperaturą zależnością przenikalności elektrycznej jest tangens kąta strat i jego zmiany w funkcji temperatury. Otóż w realnych kondensatorach występuje tak zwana upływność oraz opisane już wcześniej zjawiska polaryzacji. Oba te czynniki prowadzą do strat energii i powodują, że prąd wyprzedza w fazie napięcie o kąt mniejszy niż 90° . Różnica między kątem 90° a realnym kątem przesunięcia fazowego jest nazywana kątem strat δ . Tangens tego kąta jest miarą opóźnienia zmian polaryzacji w stosunku do zmian pola elektrycznego [142-147].

Metodę pomiaru obu wielkości dobiera się w zależności od warunków eksploatacyjnych danego materiału i wykonuje się ją w przedziale częstotliwości od $f = 0\text{Hz}$ (prąd stały) do $f = 10^{11}\text{Hz}$. Najczęściej wybieranym zakresem jest częstotliwość akustyczna, mieszcząca się w przedziale 20 Hz – 100 kHz oraz częstotliwość radiowa, mieszcząca się w przedziale od 100 kHz do 100 MHz. Badania temperaturowych zależności tangensa kąta strat i części rzeczywistej przenikalności elektrycznej przeprowadza się za pomocą m.in. mostków czteroramiennych biernych, mostków transformatorowych, układów napięciowo-prądowych pomiaru impedancji (dla częstotliwości akustycznych) i analizatorów impedancji (dla niskich częstotliwości radiowych) [153, 154].

Do badania obu wielkości dielektrycznych, zarówno w funkcji częstotliwości jak i temperatury, jak również do badania impedancji opisanej w rozdziale 2.3.6, został zastosowany ten sam układ pomiarowy, którego schemat blokowy zaprezentowano na Rys. 31 [25].



Rys. 31. Schemat układu pomiarowego wykorzystanego do badań dielektrycznych oraz impedancji [25].

Przygotowanie próbek do badań przedstawiono podczas opisu procesu technologicznego wytwarzania materiałów (4.1). Wyniki badań dielektrycznych przedstawiono w podrozdziałach 4.2.3 oraz 4.3.3.

Warunki pomiarowe były następujące:

- zakres temperatur $T = 300\text{K} - 700\text{K}$,
- zakres częstotliwości pola pomiarowego $f = 100\text{Hz} - 2\text{MHz}$,
- szybkość zmian temperatury $dT/dt = 2,5\text{K/min}$,
- amplituda napięcia przyłożonego pola elektrycznego $U = 1\text{V}$.

Do pomiarów wykorzystano miernik LCR typu Agilent E4980A. Aparatura pomiarowa pozwoliła na zautomatyzowany pomiar tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ oraz przenikalności elektrycznej ϵ' dla wszystkich badanych materiałów w całym zakresie temperatur. Pomiary przeprowadzono zarówno w procesie grzania materiału, jak i jego chłodzenia. Jednak ze względu na brak znaczących różnic, w niniejszej pracy zamieszczono wyniki uzyskane tylko podczas procesu chłodzenia. Wyniki opracowano w formie temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$ oraz temperaturowej zależności tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$.

Cyfrowy odczyt wyników rejestrowanych dla różnych częstotliwości pola pomiarowego był możliwy dzięki sterowaniu mikroprocesorowemu oraz sprzężeniu mierników z interfejsem i oprogramowaniem komputera. W oparciu o te wyniki można wyliczyć również temperaturowe zmiany przewodnictwa zmiennoprądowego AC (34):

$$\sigma_{AC} = \omega \epsilon' \epsilon_0 \text{tg}\delta \quad (34)$$

gdzie:

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

ϵ' - rzeczywista część przenikalności elektrycznej,

ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni,

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

2.3.6 Spektroskopia impedancyjna oraz przewodnictwo stałoprądowe

Aktywność elektryczna w materiale może być różna dla ziaren oraz obszarów międzyziarnowych, zwłaszcza w przypadku materiałów, których zmiana mikrostruktury jest efektem domieszkowania. Dokładna analiza właściwości elektrycznych poszczególnych obszarów jest istotna z punktu widzenia oceny elektroceramiki i przeprowadza się ją przy pomocy metod spektroskopii impedancyjnej.

Impedancja jest cechą elektrycznego układu liniowego i jest to wielkość charakteryzująca zależność pomiędzy natężeniem, a napięciem prądu, powstałym w oparciu o układy zmiennoprądowe. Metody impedancyjne pozwalają scharakteryzować pewne właściwości elektryczne badanych materiałów, do których należą m.in. przewodność materiału, przewodnictwo wewnątrz ziaren, przewodność i pojemność w obszarach międzyziarnowych czy przewodność poszczególnych faz materiałów wielofazowych. Metody te są często wykorzystywane w badaniu materiałów ferroelektrycznych [155].

U podstaw spektroskopii impedancyjnej materiałów polikrystalicznych leży założenie, że zawierają one obszary mogące zostać scharakteryzowane poprzez odpowiednio połączone ze sobą elementy elektryczne reprezentujące układ zastępczy. Takie umowne układy, składające się z połączonych szeregowo bądź równolegle elementów takich jak elementy indukcyjne, oporniki, elementy o stałym kącie fazowym czy kondensatory, służą do wyznaczenia zależności temperaturowej i częstotliwościowej impedancji materiałów i dobierane są w taki sposób, by analiza przy uwzględnieniu zachodzących w próbce i obwodzie procesów najlepiej odwzorowywała rzeczywiste pomiary impedancji. Dostosowanie układu zastępczego jest istotnym elementem analizy i polega na przypisaniu jego konkretnym elementom odpowiednich obszarów granic ziaren i wewnątrz ziaren badanych próbek, a następnie dopasowaniu go do uzyskanego sygnału wyjściowego impedancji. Uzyskanie sinusoidalnego sygnału wyjściowego w odpowiedzi na sinusoidalny sygnał pobudzający jest cechą charakterystyczną elektrycznych układów liniowych i fundamentem badań spektroskopii impedancyjnej [142–144, 147, 155]. Obwody stałoprądowe nie są wykorzystywane ze względu na obecność w materiałach dielektrycznych silnie zakłócających zjawisk polaryzacyjnych mogących zawyżyć lub uniemożliwić zmierzenie analizowanych wartości [114].

Impedancję opisuje funkcja zespolona (35):

$$Z = Z' + jZ'' \quad (35)$$

gdzie $j = \sqrt{-1} = \exp\left(\frac{j\pi}{2}\right)$ opisuje odwrotny kierunek ruchu zegara względem osi x.

W badaniu dokonuje się rejestracji wartości modułu impedancji $|Z|$ oraz przesunięcia fazowego, które służą do obliczenia wartości składowej rzeczywistej $Re(Z)$ i urojonej impedancji $Im(Z)$ w oparciu o wzory (36-39):

$$Re(Z) = Z' = |Z|\cos(\vartheta) \quad (36)$$

$$Im(Z) = Z'' = |Z|\sin(\vartheta) \quad (37)$$

$$\vartheta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (38)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (39)$$

W ten sposób otrzymujemy zbiór wartości zespolonej wielkości elektrycznej zmierzonej w szerokim zakresie częstotliwości, co pozwala na pełną analizę właściwości danego obiektu. Uzyskane przebiegi częstotliwościowe części rzeczywistej, urojonej, modułu i przesunięcia fazowego przedstawia się w postaci wykresów (40-42):

$$\text{- Bodego } |Z| = f_1(\omega) \text{ i } \phi = f_2(\omega), \text{ gdzie } Z(\omega) = |Z|e^{j\theta} \quad (40)$$

$$\text{- Nyquist'a } Z' = f(Z''), \text{ gdzie } Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (41)$$

$$\text{- Cole-Cole } C'' = f(C'), \text{ gdzie } C(\omega) = \frac{Y(\omega)}{j(\omega)} = C' - jC'' \quad (42)$$

co umożliwiła właściwą i dogodną interpretację otrzymanych wyników [145, 146].

Analiza uzyskanych przebiegów umożliwia ilościowe i jakościowe opisanie obecnych w materiale obszarów oraz pozwala na uzyskanie informacji o ich właściwościach elektrycznych. To z kolei przekłada się na możliwość scharakteryzowania makroskopowego układu, który jest sumą aktywności elektrycznej poszczególnych regionów.

Interpretacja uzyskanych danych jest często niejednoznaczna, a odpowiednie dopasowanie modelu układu do rzeczywistych zjawisk zachodzących w materiale jest trudne, m.in. ze względu na niejednorodność struktury. Z tego względu często stosuje się kilka układów zastępczych dobrze przybliżających uzyskane widma impedancyjne, a następnie wykonuje się próby dopasowania z uwzględnieniem takich czynników jak geometria próbki i rozmiary poszczególnych obszarów. W przypadku materiałów ferroelektrycznych bierze się również pod uwagę ich zależność temperaturową, co nieznacznie ułatwia przeprowadzenie analizy [156-158, 62].

Układ pomiarowy wykorzystany do badań materiałów wytworzonych w niniejszej pracy został przedstawiony na Rys. 31, w rozdziale 2.3.5. Pomiary wykonano w zakresie częstotliwości od $f = 20\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$ w wybranych temperaturach z zakresu od $T = 500\text{K}$ do $T = 800\text{K}$. Wyniki badań spektroskopii impedancyjnej wraz z dobranymi układami zastępczymi przedstawiono w części praktycznej w rozdziale 4.4.1.

Przewodnictwo stałoprądowe zostało zbadane przy pomocy układu opartego na pikoamperomierzu firmy Keithley. Układ pomiarowy rejestrował zmiany natężenia prądu następujące pod wpływem zmian temperatury. Do badanych próbek przyłożono napięcie o wartości $U = 0,2\text{V}$. Wyniki badań przedstawiono w rozdziale 4.4.2.

2.4 Analiza stanu wiedzy z zakresu metod wytwarzania materiałów M-BLPO

Analizując aktualny stan wiedzy literaturowej z zakresu ceramiki M-BLPO (2.2) stwierdzono, że trudności związane z wytworzeniem jednofazowych materiałów o niskiej porowatości są częstym zjawiskiem, wynikającym m.in. z ich skomplikowanej struktury. Z tego względu tematykę ich wytwarzania należy omówić szerzej.

W technologii wytwarzania materiałów perowskitopodobnych oraz materiałów o strukturze typu Aurivilliusa, oprócz odpowiedniego doboru składu materiałów, równie ważny jest dobór metodyki oraz warunków technologicznych. Od tych parametrów zależą bowiem właściwości fizyczne oraz elektrochemiczne otrzymanych związków, które są istotnym kryterium optymalizacji procesu wytwarzania ceramiki. Kształtowanie właściwości elektroceramiki wedle własnych potrzeb oparte jest na bezpośrednim wpływie metody wytwarzania i warunków technologicznych na skład chemiczny, strukturę, mikrostrukturę i strukturę domenową oraz pośrednim wpływie na właściwości dielektryczne i ferroelektryczne [159]. Ważnym jest taki dobór metody, aby otrzymywanie materiałów zarówno w procesie preparatyki proszków, syntezy materiału jak i zagęszczania materiału dawało odpowiednią możliwość manipulacji tymi właściwościami. Dodatkowo, od strony ekonomicznej ważnym jest, aby wytworzenie składów było tanie, a od strony technologicznej, stosunkowo nieskomplikowane.

W preparatyce proszków najważniejszymi aspektami są:

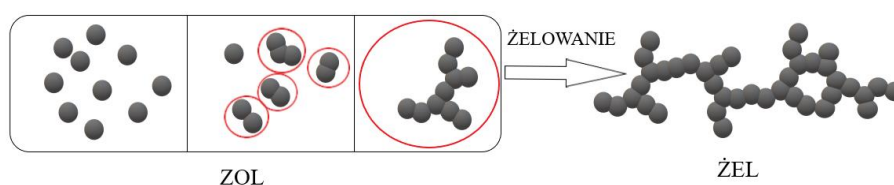
- wysoka czystość,
- odpowiednia morfologia,
- monodispersja,
- powtarzalność procesu,
- niska tendencja do aglomeracji cząstek,
- niski koszt [160].

Najczęściej do otrzymywania ceramiki używa się gotowych proszków wysokiej czystości, zakupionych bezpośrednio u producenta lub w wyniku otrzymania ich metodami chemicznymi. Uzyskanie zadanych właściwości materiałów zaczyna się od uzyskania odpowiednich właściwości proszków. Istotnym aspektem, oprócz składu chemicznego i fazowego, jest kontrola ziaren, ich kształtu, wielkości, rozkładu wielkości i stanu aglomeracji. Parametry te wpływają na dalsze etapy wytwarzania materiałów, np. większe rozmiary ziaren wymagają krócej trwającego procesu zagęszczania. Przygotowując proszki wyjściowe do etapu syntezy należy więc zadbać o ich odpowiednie rozdrobnienie i wymieszanie, co uzyskuje się zazwyczaj

poprzez proces rozdrabniania mechanicznego w odpowiedniej aparaturze. Istnieją metody zapewniające jednoczesne rozdrabnianie oraz częściowe syntezywanie materiałów. Etap rozdrabniania szerzej został opisany w dalszej części tego podrozdziału opisującej przygotowanie materiałów do syntezy.

Metod syntezywania materiałów typu M-BLPO jest wiele [161, 162]. Do często stosowanych można zaliczyć metody w fazie ciekłej, takie jak metoda zol-żel czy metoda hydrotermalna oraz metody konwencjonalne, takie jak metoda w fazie stałej [5, 95] lub jej modyfikacja, np.: dwuetapowa metoda kolumbitu. Syntezywanie ma na celu zwiększenie jednorodności materiału, a w przypadku niektórych metod wykorzystujących proces kalcynacji w wysokich temperaturach usunięcie niepożądanych lotnych składników (jak woda czy dwutlenek węgla).

Metoda zol-żel (ang. sol-gel) jest metodą nowoczesną, oferującą duże możliwości kontroli nad właściwościami otrzymywanych związków. W metodzie tej zachodzi ciąg reakcji chemicznych, polegający na syntezywaniu roztworów koloidalnych, zwanych zolami, powstałych w ciekłym medium dyspersyjnym w procesie syntezywania chemicznych prekursorów. Jeżeli ośrodkiem dyspersyjnym jest woda, to mówimy o hydrozolah, natomiast w przypadku cieczy organicznych mówimy o organozolah. Proces ten przeprowadza się poprzez rozpuszczenie mieszaniny prekursorów (np. w n-propanolu, 2-metoksyetanolanie lub w glikolu etylenowym) oraz poprzez dodanie czynnika stabilizującego hydrolizę alkoholanów, np. acetyloacetonu [162]. Istotnym aspektem tej techniki jest zajście procesów hydrolizy oraz kondensacji użytych składników, co prowadzi do powstania substancji o konsystencji „galaretowatej”, zwanej żelem, czyli makroskopowej cząsteczki zajmującej całą objętość roztworu. Samo przejście z zolu w żel nazywa się żelowaniem i charakteryzuje się łączeniem ze sobą pojedynczych cząstek zolu w jedno skupisko o sztywnym układzie, w którym ciecz oraz faza stała wzajemnie się przenikają. Schemat żelowania został przedstawiony na Rys. 32. Po przeprowadzonym procesie żelowania substancję poddaje się obróbce termicznej, co pozwala na uzyskanie proszku o pożądanych właściwościach [5].

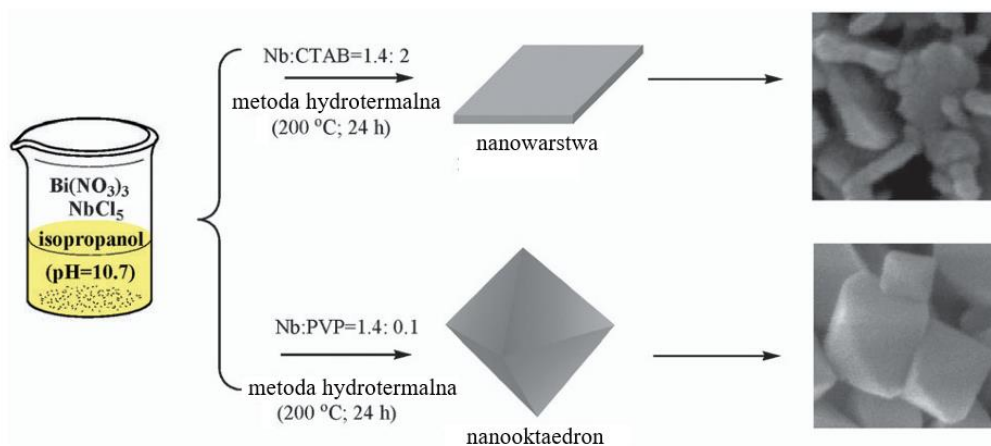


Rys. 32. Schemat przedstawiający żelowanie [5].

Proszki wytworzone tą metodą wymagają niższych temperatur spiekania podczas kolejnych etapów procesu technologicznego. Technologia potrzebna do przeprowadzenia procesu nie

wymaga skomplikowanej aparatury, jednak koszt niektórych prekursorów może być duży, a sam proces czasochłonny, co ogranicza tę metodę głównie do wytwarzania materiałów trudnych lub niemożliwych do uzyskania metodami konwencjonalnymi, jak cienkie warstwy ceramiczne, nanopłytki lub nanorurki. W porównaniu do metod klasycznych, metoda zol-żel, po finalnym zagęszczaniu, pozwala na uzyskanie większej jednorodności, mniejszych odstępstw od zakładanej stechiometrii, lepszych właściwości materiałów, takich jak parametry dielektryczne czy piezoelektryczne, większej drobnoziarnistości, mniejszej porowatości i, co ważne, gęstości względnej. Syntezowanie metodą zol-żel materiałów M-BLPO, podobnie jak innych niektórych ferroelektrycznych materiałów, ma również wady. Najważniejszą z nich jest tendencja do łączenia się nanoproszków w większe aglomeraty o podwyższonej porowatości [162]. Dlatego w przypadku wytwarzania standardowego sypkiego materiału warto rozważyć czy wybierając technikę o podwyższonym stopniu skomplikowania i wyższych kosztach otrzymamy rezultaty, których nie sposób uzyskać za pomocą metod konwencjonalnych. Proszki otrzymane w wyniku tej metody mogą się również charakteryzować nierównomiernym spiekaniem w całej objętości próbki. Metoda zolowo – żelowa była wykorzystywana do wytwarzania między innymi materiałów ceramicznych BNO modyfikowanych itrem [163].

Kolejną metodą w fazie ciekłej, wykorzystywaną do wytwarzania ceramiki BNO, jest synteza hydrotermalna. W przeciwieństwie do metody zol-żel jest to metoda jednoetapowa, niewymagająca dodatkowej kalcynacji substancji, a co za tym idzie jest ona bardziej ekonomiczna. Wzbudzone reakcje chemiczne w tej metodzie zachodzą między substratami, a środowiskiem rozpuszczalnika, którym z reguły jest woda, przy podwyższonej temperaturze (zazwyczaj powyżej $T = 523\text{K}$) oraz wysokim ciśnieniu powyżej 20 atm. Autorzy pracy [164] opracowali schemat procesu wytworzenia ceramiki BNO oraz Pt/BNO metodą hydrotermalną, który przedstawiono na Rys. 33, wraz z zarejestrowanymi zdjęciami SEM otrzymanych materiałów.



Rys. 33. Schemat przygotowania materiału BNO metodą hydrotermalną [164].

Co ciekawe, modyfikowanie niektórych metod w fazie ciekłej pozwala w pewnych przypadkach uzyskać dodatkowe korzyści. Przykładowo, umieszczenie żelu otrzymanego poprzez syntezę zol-żel w zasadowym pH skutkuje uzyskaniem zwiększonej krystalizacji przy zmniejszonych temperaturach obróbki termicznej, a stosując środowisko zawierające mieszaninę etanol-woda można za pomocą zmiany proporcji tych składników szerzej kontrolować wzrost krystalitów [4, 95].

Metoda konwencjonalna w fazie stałej jest najbardziej popularna ze względu na prostotę przeprowadzania procesu, atrakcyjność ekonomiczną, nieskomplikowaną modyfikację parametrów technologicznych i możliwość wykorzystania jej dla wszystkich materiałów tego typu. Metoda ta polega na dokładnym rozdrobnieniu oraz uzyskaniu wstępnej homogeniczności przygotowanych wcześniej proszków z odpowiedniej ilości reagentów, najczęściej węglanów lub tlenków metali, a następnie poddaniu powstałego w ten sposób proszku procesowi syntezy oraz zagęszczania, czyli formowaniu i przeprowadzeniu wysokotemperaturowej obróbki termicznej (najczęściej ok. 2/3 temp. topnienia). Proces odbywa się w fazie stałej. Dobór warunków technologicznych można oprzeć o ich optymalizację poprzez wykonywanie na bieżąco badań DTA, SEM, XRD. Takie zarządzanie procesem technologicznym pozwala w razie potrzeby na korygowanie z wyprzedzeniem warunków otrzymywania materiału. Metodzie konwencjonalnej poświęcono dalszą część niniejszego podrozdziału.

Pierwszym ważnym krokiem w przeprowadzeniu syntezy w fazie stałej jest proces rozdrabniania. Proces ten trwa od kilku do kilkudziesięciu godzin i przeprowadzany jest za pomocą mechanicznego mieszania na sucho lub mokro, czyli w środowisku cieczy niepowodującej rozpuszczenia proszków wyjściowych. Mielenie na mokro, np. w środowisku alkoholu etylowego, pozwala na uzyskanie dobrej homogenizacji w krótszym czasie, zużycie mniejszej ilości energii oraz ogranicza wytwarzanie się niechcianego pyłu. Jednak z drugiej strony metoda ta przyspiesza zużywanie młyników oraz wymaga dodatkowego suszenia proszku po procesie. Niezależnie od metody, mielenie odbywa się w młynach przy pomocy kul mielących o różnej wielkości, najczęściej wytworzonych ze stali nierdzewnej lub tlenku cyrkonu. Istnieje wiele młynów przeznaczonych do przygotowania proszków ceramicznych, wyróżnić tutaj można m.in: młyny kulowe, planetarne, bębnowe, wibracyjne lub typu „attritor”. Na szczególną uwagę zasługują młyny odśrodkowe (planetarne) wykorzystywane w procesie wysokoenergetycznego rozdrabniania proszków. Działanie tych młynów opiera się na jednoczesnym obracaniu się pojemnika z proszkami i młynnikami wokół własnej osi oraz po okręgu [160]. Zaletą zastosowania omawianych młynów jest możliwość częściowej syntezy proszków podczas wysokoenergetycznego mielenia. Proces ten nazywany jest syntezą

mechaniczną. Aktywacja mechaniczna zachodząca w tym procesie jest stosunkowo nową techniką przedstawioną po raz pierwszy przez J.S. Benjamina [165]. Podczas syntezy mechanicznej cząstki proszku są poddane ciągłemu wgniataniu, łamaniu i zniekształcaniu, co sprzyja tworzeniu reaktywnych powierzchni i nowych faz materiału [166]. Wadą tej metody jest tendencja do wtórnej aglomeracji, zdefektowania struktury i wytworzenia ziaren o nieregularnych kształtach i krawędziach oraz niejednorodności materiału. Z tego względu, podobnie jak w przypadku metody zol-żel, stosuje się ją głównie dla nanomateriałów, które trudno wytworzyć za pomocą metod konwencjonalnych. Wpływ aktywacji mechanicznej na materiały BLPO został omówiony przez autorów [167]. Próbkę rozdrabniano w zmiennym reżimie czasowym $t = 1\text{h}/5\text{h}/10\text{h}$ i szybkości obrotu równym 500 rpm. Stwierdzono, że synteza nie zachodzi w sposób całkowity oraz potwierdzono występowanie większej formacji aglomeratów. Wraz ze wzrostem czasu rozdrabniania zaobserwowano wzrost rozrzutu wielkości ziaren, wzrost zorientowania ziaren w jednym kierunku oraz zmniejszenie porowatości. Ponadto autorzy zasugerowali potrzebę dodatkowego odprężania materiału przed zagęszczaniem po długiej syntezie mechanicznej. Wytwarzanie materiału BLPO mechaniczną syntezą przeprowadzono też w pracy [168]. Rozdrabnianie odbyło się w atmosferze argonu w czasie $t = 50\text{h}/100\text{h}/150\text{h}$, co w efekcie skutkowało wytworzeniem ziaren nanometrycznych. Dodatkowo potwierdzono wzrost deformacji struktury przy zwiększaniu czasu mielenia, a dla $t = 150\text{h}$ zauważono zmniejszenie się objętości komórki elementarnej. Uznano, że optymalnym czasem rozdrabniania jest $t = 100\text{h}$.

Proces rozdrabniania jest niezwykle istotny z uwagi na powiązanie pomiędzy rozmiarem ziarna, a aktywnością proszków ceramicznych w dalszym etapie spiekania. Zarówno prędkość obrotową, jak również czas mielenia dobiera się eksperymentalnie. Zbyt krótki czas mielenia może doprowadzić do większego rozrzutu wielkości ziaren, natomiast przedłużające się mielenie może powodować znaczną aglomerację.

Następnym kluczowym etapem w procesie technologicznym metody konwencjonalnej jest aktywowana termicznie synteza materiału, mająca na celu zainicjowanie wymaganych do pozyskania badanego związku reakcji chemicznych. Takiej obróbki termicznej można dokonać zarówno dla luźnych proszków w procesie kalcynacji, jak i dla odpowiednio przygotowanych litych materiałów w procesie spiekania wyprasek uzyskanych z mieszaniny proszków wyjściowych. Przeprowadzenie syntezy w procesie kalcynacji luźnych proszków może prowadzić do mniejszego rozrzutu wielkości ziaren i bardziej równomiernego spiekania w objętości próbki, co wpływa korzystnie na możliwości manipulacyjne mikrostruktury elektroceramiki. W przypadku ferroelektryków mówi się, że proces syntezy z prostych tlenków

zachodzi wieloetapowo, a każdy z etapów ma miejsce w coraz to wyższych temperaturach, gdzie formowane są różnego rodzaju związki przejściowe prowadzące poprzez reakcje w ostatnich etapach zagęszczania do powstania polikryształu o założonym składzie.

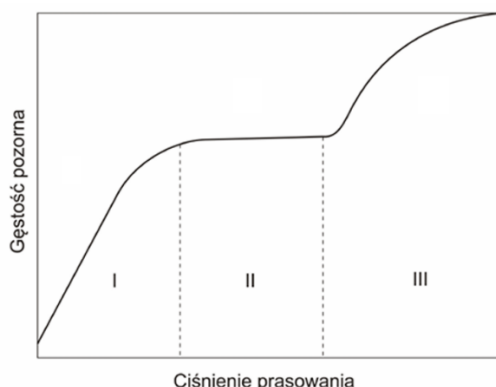
Istotne znaczenie ma więc temperatura syntezy T_{synt} oraz czas syntezy t_{synt} . Parametry te powinny zostać tak dobrane, by w stosunkowo krótkim czasie mógł zajść prawidłowy przebieg procesów syntezy skutkujący uzyskaniem materiału wyjściowego. Zbyt niska temperatura może nie uaktywnić niezbędnych reakcji zachodzących w materiale, z kolei zbyt wysoka temperatura może spowodować stopienie materiału lub w przypadku materiałów zawierających łatwo sublimujący bizmut lub ołów częściowy wzrost wakansów bizmutowych/ołowiowych zaburzających stechiometryczność i obniżających gęstość finalną. Zjawisko ucieczki bizmutu w przypadku M-BLPO jest istotnym problemem związanym z wytwarzaniem tego typu materiałów i zostanie szerzej omówione w dalszej części tego podrozdziału.

Proces wytwarzania M-BLPO można przeprowadzić z mieszaniny prostych tlenków przeprowadzając syntezę jednoetapową lub z roztworów stałych BLPO, czyli mieszaniny złożonych tlenków stosując syntezę dwuetapową, zwaną również dwuetapową metodą kolumbitu. Zwiększenie ilości etapów podczas syntezy zwiększa częstość poddawania materiału wysokotemperaturowej obróbce termicznej, co w przypadku materiałów podatnych na zjawisko sublimacji bizmutu może doprowadzić do większych trudności z zahamowaniem tego procesu. Dodatkowo syntezywanie w I etapie metody dwuetapowej ma znaczący wpływ na efekt końcowy i wymaga dużej dokładności przy optymalizacji procesu syntezy dla każdego z proszków. Nadmierny rozrost ziaren może znacznie pogorszyć ich prawidłowe rozwinięcie w kolejnych etapach syntezy. Metodę dwuetapową ze złożonych tlenków (Bi_2WO_6 ; $m = 1$ oraz $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$; $m = 2$) wykorzystano podczas wytwarzania materiału BNTW [59, 8]. Natomiast w przypadku BNO metoda ta jest niemożliwa do przeprowadzenia ze względu fakt, że warstwy Bi_2NbO_6 ; $m = 1$ oraz $\text{Bi}_3\text{Nb}_2\text{O}_9$; $m = 2$ tworzące strukturę tego materiału nie są naturalne i nie występują jako materiały jednofazowe [75]. Optymalizację procesu syntezy w fazie stałej materiałów M-BLPO przeprowadza się m.in. za pomocą analizy termicznej.

Po syntezie materiałów przeprowadza się proces zagęszczania, który ze względu na bezpośredni wpływ na strukturę i mikrostrukturę końcowej ceramiki jest równie istotny co sama synteza. Podczas tego procesu zachodzą wszystkie mechanizmy dyfuzyjne i lepkościowe związane z transportem materii, jak również kondensacja i parowanie, w tym usunięcie pęcherzyków powietrza. Mechanizmy te zależne są zarówno od stopnia domieszkowania i poziomu stechiometryczności układu, jak również od ciśnienia i temperatury. Następuje dokończenie procesu syntezy i wzrost stopnia doskonałości struktury ziaren. Materia

w środowisku o podwyższonej temperaturze i ciśnieniu dyfunduje z cząstek do obszarów między cząstkami wiążąc je ze sobą, co skutkuje zmianą kształtu i wielkości ziaren w materiale, a co za tym idzie zmianą porowatości, gęstości, charakteru granic międzyziarnowych oraz ich udziału w objętości próbki [59]. Efektem końcowym zagęszczania jest uzyskanie materiałów w fazie stałej o niskiej porowatości i zwiększonej gęstości w porównaniu do tej uzyskanej podczas syntezy [169, 101]. Proces ten jest ciągły i nieodwracalny. Zagęszczanie można przeprowadzić w różnych warunkach technologicznych. Najczęściej wykorzystuje się metodę spiekania swobodnego (ang. FS-free sintering) lub prasowanie pod ciśnieniem na gorąco (ang. HP-hot pressing).

Nieodzownym elementem procesu zagęszczania materiałów poprzez spiekanie swobodne jest ich wcześniejsze formowanie. Wyróżnić można metodę prasowania jednoosiowego na zimno (ang. CUP-cold uniaxial pressing), w efekcie której otrzymuje się odpowiedniej wielkości wypraski w formie dysków $h \ll 1$. W metodzie CUP wypraski prasowane są w specjalnych formach, na które działają jednokierunkowe lub wielokierunkowe siły zewnętrzne, czego efektem jest uzyskanie finalnej formy materiału zwanej potocznie wypraską. Niezależnie od wyboru metody (z naciskiem jednokierunkowym lub wielokierunkowym) proces składa się z trzech etapów, przedstawionych graficznie na Rys. 34 [170].



Rys. 34. Zależność gęstości od ciśnienia podczas formowania metodą CUP z wyróżnionymi etapami zagęszczania [170].

Podczas etapu I materiał charakteryzuje się zwiększaniem gęstości w skutek ciaśniejszego układania się ziaren oraz zwiększaniem homogeniczności. Zbyt mała gęstość uzyskana w tym etapie może się objawiać niską powierzchnią styku ziaren, a to z kolei może prowadzić do nieprawidłowego przebiegu reakcji chemicznych w fazie stałej podczas finalnego spiekania materiału. Etap II skutkuje zastopowaniem dalszego zwiększania gęstości i jest optymalny dla wytwarzania materiałów. Etap III wykazuje tendencję do dalszego wzrostu gęstości poprzez stopniowe rozkruszanie ziaren, co skutkuje obniżoną wytrzymałością mechaniczną ceramiki

[169]. Podczas formowania materiałów metodą CUP, bardzo istotne jest dobranie odpowiedniego ciśnienia prasowania, którego wielkość jest zależna od składu proszków wyjściowych oraz średnicy matrycy i wymiarów uzyskiwanych form materiałów. Ciśnienie najczęściej dobiera się eksperymentalnie. Minusem tej metody są zjawiska tarcia oraz teksturowania. Pod wpływem działających sił ziarna w proszku wykazują zwiększone tarcie między sobą, jak również ze ścianami i podstawami matrycy, co może skutkować uzyskaniem niepełnej jednorodności w całej objętości próbki. W celu uniknięcia tego zjawiska wykorzystuje się proces granulacji polegający na dodaniu do proszku wyjściowego lepiszczy lub środków poślizgowych takich jak gliceryna lub parafina. Przytoczone substancje dodatkowo zmniejszają występowanie najdrobniejszej frakcji proszków, co ogranicza problem teksturowania, oraz zwiększają wytrzymałość mechaniczną gotowych form, co z kolei zapobiega rozkruszaniu się wyprasek przed ukończeniem procesu spiekania. Całość dodatków zostaje odparowana podczas obróbki termicznej.

Alternatywą dla metody CUP+FS jest prasowanie pod ciśnieniem na gorąco (ang. HP-hot pressing). W przypadku metody HP proszek podczas procesu spiekania poddany jest dodatkowemu naciskowi mechanicznemu poprzez zwiększone ciśnienie zewnętrzne. W tej metodzie formowanie materiału przeprowadza się równocześnie z procesem spiekania, co skutkuje ułatwionym kontaktem między ziarnami, przyspieszoną dyfuzją oraz sprzyja zachowaniu stechiometrii dzięki jednorodnej atmosferze. Zaletą tej metody jest krótszy czas spiekania, możliwość zastosowania niższych temperatur maksymalnych, możliwość uzyskania większej finalnej gęstości materiału w porównaniu do spiekania swobodnego oraz możliwość uzyskania ceramiki zarówno gruboziarnistej, jak i drobnoziarnistej, o podwyższonym stopniu doskonałości struktury krystalicznej i mikrostruktury. Proces ten można wykonać przy pomocy jednoosiowego lub izostatycznego prasowania na gorąco, w którym siły zewnętrzne przykładane są wieloosiowo. Ciśnienie wytwarzane w układzie regulowane jest na bieżąco poprzez zestaw ciężarków reagujących na zachodzące reakcje rozszerzalności cieplnej lub skurczu we wsadzie, zachowując tym samym jednostajne ciśnienie w środowisku przez cały proces. Przyłożone ciśnienie oraz dobrana temperatura spiekania odpowiada za szybkość zagęszczania [59]. W przypadku ferroelektryków uważa się, co potwierdzono doświadczalnie przez autorów pracy [162], że metoda pozwala na otrzymanie materiałów charakteryzujących się lepszymi właściwościami dielektrycznymi, np. mniejszymi wartościami $\text{tg}\delta$, większą polaryzacją szczątkową, większą stabilnością temperaturową częstotliwości rezonansowej oraz mniejszym rozmyciem ferroelektryczno-paraelektrycznej przemiany fazowej, w porównaniu do spiekania swobodnego. Zależności te nie zostały potwierdzone eksperymentalnie

w przypadku materiałów M-BLPO. Do wad metody HP można zaliczyć wartość ekonomiczną, komplikację procesu zagęszczania oraz czasochłonność, co objawia się tym, że jednocześnie można badać tylko jedną próbkę [170].

Wybór odpowiednich warunków technologicznych do wytwarzania materiałów M-BLPO metodą konwencjonalną jest niejednoznaczny i w dużej mierze zależy od samego materiału. Problem ten powiększa duża „czułość” materiałów warstwowych na warunki technologiczne, w tym temperaturę spiekania i czas spiekania. Z tego względu wiele pracy poświęcono optymalizacji warunków technologicznych tych materiałów. W pracy [8] badano wpływ omawianych metod zagęszczania na właściwości fizykochemiczne oraz elektryczne ceramiki BNTW. Próbki wytworzone metodą HP charakteryzowały się większą spójnością ziaren oraz znacznym wzrostem gęstości eksperymentalnej i spadkiem porowatości, w porównaniu do materiałów otrzymanych metodą CUP+FS (Tab. 4).

Tab. 4. Wpływ metody zagęszczania na wielkość ziaren i gęstość ceramiki BNTW [8].

Synteza	Zagęszczanie	Wielkość ziaren [μm]	Gęstość eksperymentalna [g/cm ³]	Gęstość względna [%]
Z mieszaniny proszków	Swobodne Spiekanie	5-8	7.95	90.56
	Prasowanie na gorąco	3-5	8.21	93.47
Z mieszaniny materiałów BLPO	Swobodne Spiekanie	5-8	7.93	90.40
	Prasowanie na gorąco	3-5	7.98	90.55

Ze względu na płytkowy kształt ziaren materiałów oraz ich ułożenie, odnotowany wzrost gęstości wciąż był relatywnie niski. Autorzy zastosowali metodę HP do materiałów syntezowanych zarówno bezpośrednio z proszków ceramicznych, jak i z mieszanin wybranych materiałów BLPO. Materiały syntezowane z mieszaniny proszków cechowały się nieznacznie zwiększoną gęstością. Dla obu metod syntezowania materiałów BNTW nieznacznie większą gęstość ceramiki uzyskano metodą HP. Z drugiej strony, właściwości dielektryczne materiałów różniły się ze sobą na korzyść materiałów wytworzonych metodą CUP+FS przy zastosowaniu syntezy z mieszaniny proszków.

Porównania metody CUP+FS oraz HP w przypadku ceramiki BNTW podjęli się również autorzy pracy [59]. Materiały uzyskano zarówno z prostych tlenków, jak i związków BLPO. Spiekanie FS przeprowadzono dwuetapowo. Optymalizacja warunków technologicznych za

pomocą analizy DTA pozwoliła na wyznaczenie T_s oraz t_s . Zaproponowane przez autorów optymalne warunki technologiczne przedstawiono w (Tab. 5).

Tab. 5. Optymalne warunki procesu spiekania materiału BNTW według autorów pracy [59].

Spiekanie swobodne FS T[K] / t[h]				Jednoosiowe prasowanie na gorąco HP T[K] / t[h]/ p[MPa]	
Synteza z prostych tlenków		Synteza z mieszaniny BLPO		Synteza z prostych tlenków	Synteza z mieszaniny BLPO
I etap	II etap	I etap	II etap		
1323/3	1323/3	1323/3	1323/3	1273/1/10	1323/1/10

Autorzy doszli do następujących wniosków. W przypadku materiałów M-BLPO prasowanie na gorąco jest optymalną metodą otrzymywania ze względu na możliwość uzyskania większej gęstości eksperymentalnej. Otrzymane ziarna mają płytkową budowę o rozmiarach 1-5 μ m. Kształt ziaren nie zależy od metody i warunków syntezy, zmienia się tylko ich rozmiar.

Wskazana literatura nie określa jednoznacznie optymalnej metody i warunków technologicznych do wytworzenia materiałów badanych w niniejszej pracy. Dalsza analiza danych literaturowych wskazuje, że bardziej popularna jest metoda syntezy w fazie stałej oraz spiekania swobodnego (CUP+FS), dlatego należy poświęcić jej więcej uwagi.

Proces spiekania swobodnego przeprowadza się z reguły w elektrycznych piecach sylitowych zaopatrzonych w elementy grzejne składające się z prętów wykonanych z proszku SiC o odpowiednim przekroju i długości, zwanych sylitami, mogących uzyskać temperaturę do 1773K. Uformowany materiał spieka się w tyglach z odpowiednio przygotowaną podsypką, aby zapobiec niekontrolowanej reakcji chemicznej z otoczeniem. Istotą metody FS jest stabilna kontrola temperatury, zmian temperaturowych podczas ogrzewania i chłodzenia oraz czasu spiekania, czyli wytrzymania materiału w maksymalnej zadanej temperaturze oraz [59].

Jak wspomniano wcześniej, podczas tego procesu zachodzą wszystkie ważne mechanizmy. Zakłada się zmniejszenie energii powierzchniowej materiału na skutek znacznego rozwinięcia się powierzchni spiekanych ziaren, co skutkuje zmniejszeniem entalpii swobodnej tych ziaren [170]. Po dogrzaniu do właściwej temperatury ziarna materiału wiążą się wzajemnie, kurczą i zagęszczają eliminując pozostałe pory, powodując wzrost rozmiarów ziaren i zmieniając słabo związany materiał w wytrzymały polikryształ [171]. Proces ten zachodzi stopniowo wraz ze wzrostem temperatury i podzielony jest na kilka faz. W pierwszej fazie spiekania zmienia się kształt porów, ale pozostają one otwarte i połączone, co skutkuje dyfuzją powierzchniową gazów. W kolejnych fazach dyfuzja powierzchniowa ustępuje dyfuzji objętościowej, po

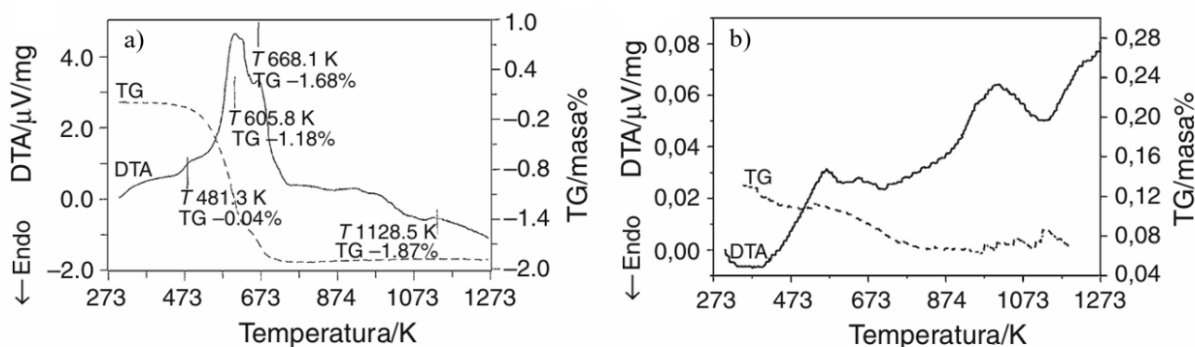
granicach ziaren oraz wzdłuż dyslokacji. Ostatni etap to przepływ masy w stanie stałym w celu uzupełnienia zamkniętych już porów, pod warunkiem braku występowania fazy ciekłej [59].

W zależności od materiału i celu badań wypraski spieka się jednokrotnie lub wielokrotnie w różnych reżimach temperaturowych i czasowych. Spiekanie wieloetapowe w niektórych materiałach stosuje się w celu zmniejszenia naprężeń mechanicznych, porowatości i zniwelowania pęknięć materiału często występujących podczas spiekania jednoetapowego. W przypadku spiekania wieloetapowego temperaturę podnosi się za każdym etapem, tak by temperatura zadana była zastosowana w ostatnim spiekaniu. Pomiędzy etapami wypraski każdorazowo oczyszcza się z podsypki i przeprowadza w całości proces rozdrabniania oraz formowania. Wadą wieloetapowego spiekania jest czasochłonność i niski aspekt ekonomiczny. Źle dobrana temperatura może z kolei powodować niekontrolowany rozrost ziaren i skutkować uzyskaniem obniżonej gęstości względnej oraz innych niekorzystnych właściwości mikrostrukturalnych pośrednio wpływających też na właściwości dielektryczne materiałów. W skrajnych przypadkach wysoka temperatura może doprowadzić do stopienia materiału.

Istotnym parametrem jest również szybkość chłodzenia oraz czas wytrzymywania materiałów w temperaturze maksymalnej. W materiałach ferroelektrycznych, podczas stopniowego chłodzenia z temperatury maksymalnej w pobliżu temperatury przejścia fazowego, następuje przemiana fazowa, która prowadzi do powstania struktury domenowej oraz deformacji komórki elementarnej [59]. W przypadku długiego przetrzymywania wyprasek w temperaturze maksymalnej mogą pojawić się dodatkowe wakanse tlenowe, co również negatywnie wpływa na właściwości materiału [162].

Tak wiele zmiennych oraz duża „czułość” materiałów warstwowych na warunki technologiczne skutkują potrzebą ciągłej kontroli przeprowadzanego procesu. Jak wspomniano wcześniej, parametry technologiczne syntezy oraz spiekania swobodnego można optymalizować badaniami DTA/TG, SEM, EDS, XRD. Przykładowo, gdy analiza SEM wykaże wzmożoną ilość defektów, należy zastanowić się nad obniżeniem temperatury i czasu spiekania. Z kolei wykazanie za pomocą analizy rentgenowskiej obecności faz pośrednich może sugerować potrzebę zwiększenia temperatury lub czasu spiekania.

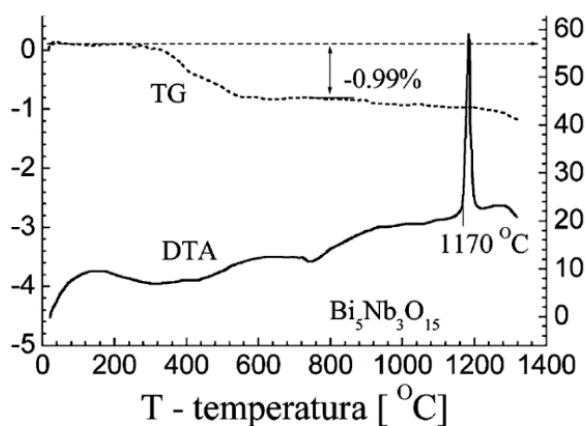
Optymalizację warunków wytwarzania materiałów BNTW metodą syntezy w fazie stałej i spiekania swobodnego poprzez analizę DTA/TG opisali autorzy pracy [172]. Syntezę przy zachowaniu stechiometryczności składów przeprowadzono zarówno przy użyciu mieszaniny z prostych tlenków $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$, jak również za pomocą mieszaniny złożonych tlenków BLPO: Bi_2WO_6 oraz $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. Przeprowadzoną przez autorów analizę DTA/TG materiału BNTW oraz $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ przedstawiono na Rys. 35.



Rys. 35. Analiza DTA/TG. a) BNTW wytworzonego prostych tlenków, b) materiału BLPO [172].

Wykonana analiza pokazuje, że pierwszy pik endotermiczny, związany z wyparowywaniem wody dla materiału BNTW wytworzonego z prostych tlenków, obserwowany jest w zakresie $T = 380\text{K} - 490\text{K}$, a w przypadku BLPO w zakresie $T = 285\text{K} - 480\text{K}$. Pik egzotermiczny, związany z procesem tworzenia się formy BNTW, zawiera się w zakresie $T = 570\text{K} - 690\text{K}$, podczas gdy w materiale BLPO ma miejsce w $T = 500\text{K} - 680\text{K}$. Przemiana fazowa w obu przypadkach zachodzi po przekroczeniu temperatury $T = 800\text{K}$. Analizując powyższe dane oraz poprzednie doświadczenia eksperymentalne w wytwarzaniu tych materiałów autorzy określili temperaturę minimalną syntezy potrzebną do prawidłowego przejścia procesu jako $T_{\text{SYNT}} = 873\text{K}$ i czas syntezy jako $t = 5\text{h}$. W przypadku spiekania swobodnego zaproponowano odpowiednio $T/t = 1323\text{K}/3\text{h}$.

Analogiczne badania dla materiałów BNO/BNTW wykonali autorzy pracy [63]. Warunki syntezy i spiekania swobodnego dla materiału BNTW określono jako $T/t = 800^\circ\text{C}/3\text{h}$ ($T/t = 1073\text{K}/3\text{h}$) oraz $T/t = 1050^\circ\text{C}/3\text{h}$ ($T/t = 1323\text{K}/3\text{h}$). W przypadku materiału BNO optymalne warunki wykazano jako $T/t = 910^\circ\text{C}/3\text{h}$ ($T/t = 1183\text{K}/3\text{h}$) oraz $T/t = 1150^\circ\text{C}/3\text{h}$ ($T/t = 1423\text{K}/3\text{h}$) (Rys. 36). Duże piki egzotermiczne w temperaturze $T = 1170^\circ\text{C}$ ($T = 1443\text{K}$) autorzy uznają za rozpoczęcie procesu krystalizacji.



Rys. 36. Wykonana analiza DTA/TG dla materiału BNO [63].

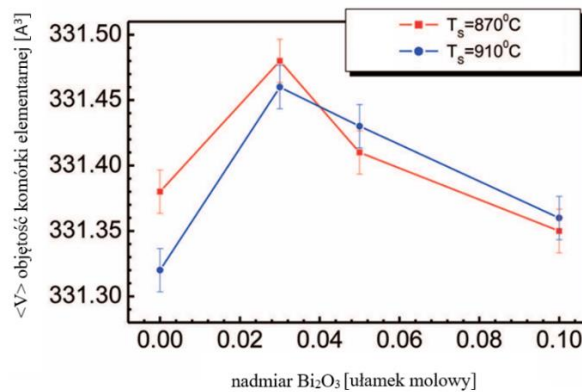
Za inne przykłady wytwarzania BNO/BNTW syntezą w fazie stałej mogą posłużyć prace [173, 71, 77, 91].

W przypadku materiałów BLPO i M-BLPO wytwarzanych metodą w fazie stałej należy dodatkowo mieć na uwadze niską temperaturę topnienia bizmutu i skłonność do jego sublimacji, a co za tym idzie – do jego niedoboru w finalnym składzie, tendencję do tworzenia się dodatkowych wakansów oraz możliwość powstawania pośrednich związków bizmutowych, np. $\text{Bi}_{11}\text{O}_{22}$ [8]. Problem ten jest szeroko znany autorom publikacji dotyczących materiałów zawierających bizmut.

W celu ograniczenia skutków ubytku Bi_2O_3 w trakcie przeprowadzania syntezy i zagęszczania można stosować wiele metod. Głównym sposobem na poradzenie sobie z tym problemem jest taki dobór warunków technologicznych, by obróbka termiczna sprzyjająca ucieczce bizmutu była jak najkrótsza [174], chociaż zdarzają się raporty o wytworzeniu tych materiałów w fazie stałej w wysokich temperaturach w czasie spiekania wynoszącym $t = 20\text{h}$ [175], a nawet $t = 48\text{h}$ [91]. Optymalną metodą pozostaje również spiekanie swobodne w niższych temperaturach przy jeszcze bardziej zwiększonym czasie spiekania. W ten sposób autorzy pracy [83] wytworzyli materiał BNTW poprzez spiekanie swobodne w $T = 1223\text{K}$ w czasie $t = 72\text{h}$. W pracy [176] autorzy badali różne fazy i układy zawierające Bi_2O_3 (w tym BNO) i chociaż nie wytworzono materiału jednofazowego to wyniki sugerują, że udało się stopniowo zahamować ucieczkę bizmutu poprzez szczelne zamknięcie materiału podczas spiekania w specjalnych naczyniach platynowych.

Z kolei autorzy [177] przygotowując mieszaniny prostych tlenków wyjściowych Bi_2O_3 i Nb_2O_5 przygotowali skład zarówno w ilości stechiometrycznej jak i z nadmiarem tlenku bizmutu odpowiednio 0% mol, 3% mol, 5% mol i 10% mol. Taka niestechiometryczność miała na celu znalezienie najlepszych warunków do ograniczenia ucieczki bizmutu. Wytworzony materiał był dwufazowy i zawierał fazy BiNbO_4 oraz BNO, a najbliższy teoretycznemu skład wykazano w przypadku większych naddatków bizmutu $>9\text{mol}\%$. Analiza termiczna potwierdziła największy ubytek masy w zakresie temperaturowym $T = 200^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$ ($T = 473\text{K}-773\text{K}$) o wartości $\Delta m = -0.78\%$ i pozwoliła określić temperaturę syntezy jako $T_{\text{SYNT}} = 870^\circ\text{C}$ ($T_{\text{SYNT}} = 1143\text{K}$) oraz $T_{\text{SYNT}} = 910^\circ\text{C}$ ($T_{\text{SYNT}} = 1183\text{K}$). Analiza rentgenowska wykazała, że niestechiometryczność materiałów skutkuje nieznaczną zmianą parametrów komórki elementarnej. Zmiany te wiązano z tym, że promień jonowy Bi^{3+} jest prawie dwa razy większy od promienia jonowego Nb^{5+} . Zależność naddatku tlenku bizmutu w korelacji z temperaturą syntezy materiału oraz uzyskaną objętością komórki elementarnej przedstawiono na Rys. 37. Wyniki pokazują, że wzrost objętości komórki elementarnej ma miejsce tylko przy zwiększaniu

się nadatku tlenku bizmutu do >4 mol%. Dalsze zwiększanie nadatku powoduje stopniowe zmniejszanie się omawianej objętości. Efekt ten jest widoczny w przypadku obu temperatur syntezy.



Rys. 37. Korelacja między nadatkiem tlenku bizmutu a objętością komórki elementarnej i temperatury syntezy materiału [177].

Z kolei autorzy pracy [90] wytworzyli jednofazowy materiał BNTW z nadatkiem bizmutu 2mol% metodą syntezy w fazie stałej z prostych proszków wyjściowych. Taką samą ilość nadatku bizmutu do wytworzenia BNTW zastosowali autorzy pracy [85] przy krótkim czasie spiekania, wynoszącym $t = 2\text{h}$ dla najwyższej temperatury maksymalnej $T = 1453\text{K}$, jednak brak jest informacji o uzyskanym poziomie stechiometryczności i ilości faz w wytworzonych materiałach. W pracach [86, 89] wprowadzono 5mol% Bi_2O_3 i potwierdzono otrzymanie materiałów o stechiometrii zbliżonej do teoretycznej przy temperaturze spiekania $T_s = 1253\text{K}$ i czasie spiekania 4h.

Podsumowując przedstawione w ten podrozdziale próby optymalizacji procesów technologicznych w wytwarzaniu materiałów M-BLPO na przykładzie BNO/BNTW można wywnioskować, że nie ma jednej słusznej koncepcji przeprowadzenia prawidłowej syntezy oraz zagęszczania tych materiałów, ale znaczą przewagę wykazano dla metody syntezy w fazie stałej oraz spiekania swobodnego, dlatego zostanie ona wykorzystana na potrzeby niniejszej pracy. Istotnym aspektem w przypadku wysokotemperaturowych metod jest wzięcie pod uwagę czynników dodatkowych, takich jak temperatura topnienia bizmutu oraz przypadki jego niedoboru w końcowych składach. Niezależnie od wyboru metody należy odpowiednio dobrać warunki technologiczne oraz ilość etapów wysokotemperaturowej obróbki niezbędnej do uzyskania pozytywnego efektu końcowego. Warunki te w przypadku materiałów M-BLPO należy dobrać eksperymentalnie.

3 TEZA I CEL PRACY

W pracy opisano modyfikację ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ jonami tytanu Ti^{4+} i wolframu W^{6+} , która prowadzi do uzyskania materiałów $\text{Bi}_5\text{Nb}_{5/2}\text{Ti}_{1/4}\text{W}_{1/4}\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3/2}\text{Ti}_{3/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_{15}$ oraz $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$.

Na podstawie studiów literaturowych, jak i opierając się na doświadczeniu własnym w zakresie technologii materiałów ceramicznych, autor niniejszej pracy postawił następującą tezę:

Wprowadzenie w sieć krystaliczną jonów tytanu Ti^{4+} i wolframu W^{6+} w ilościach ułamkowych prowadzi do uzyskania materiałów o lepszych właściwościach dielektrycznych i zmniejszonym przewodnictwie elektrycznym w porównaniu do materiału $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$.

Głównym celem pracy było zaprojektowanie warunków technologicznych umożliwiających wytworzenie materiałów ceramicznych na bazie ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ oraz odpowiedź na pytanie w jakim stopniu wprowadzenie domieszek jonów tytanu Ti^{4+} i wolframu W^{6+} zmodyfikuje właściwości dielektryczne i wpłynie na obniżenie przewodnictwa elektrycznego, tym samym poprawiając ich możliwości aplikacyjne.

Do realizacji celu zaplanowano zakres prac obejmujący następujące etapy:

1. Opracowanie technologii i optymalizacja warunków technologicznych wytwarzania badanych materiałów. W tym etapie skupiono się na materiałach o skrajnych stężeniach domieszek ($\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ oraz $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$) oraz sprawdzono wpływ zmiennych warunków technologicznych na właściwości fizykochemiczne (mikrostruktura, skład chemiczny, struktura) i właściwości dielektryczne. Analiza tych właściwości pozwoliła na wytypowanie najlepszych warunków technologicznych do wytworzenia omawianych materiałów, które następnie wykorzystano do realizacji kolejnych etapów pracy.
2. Wytworzenie materiałów o ułamkowych stężeniach domieszek $\text{Bi}_5\text{Nb}_{5/2}\text{Ti}_{1/4}\text{W}_{1/4}\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_{15}$ i $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3/2}\text{Ti}_{3/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_{15}$ oraz przeprowadzenie analogicznych badań fizykochemicznych i dielektrycznych. Etap obejmował porównanie wyników składów pośrednich z wynikami materiałów BNO i BNTW celem dokładnego zweryfikowania wpływu modyfikatorów na omawiane właściwości.
3. Analiza wpływu wprowadzonych domieszek tytanu i wolframu na właściwości elektryczne wytworzonych materiałów $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Nb}_{5/2}\text{Ti}_{1/4}\text{W}_{1/4}\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3/2}\text{Ti}_{3/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_{15}$ oraz $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$.

4 CZĘŚĆ PRAKTYCZNA

Przedmiotem badań prezentowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej są materiały ceramiczne $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (BNO), zwane dalej bazowymi, materiały ceramiczne $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$ (BNTW), zawierające maksymalne stężenie domieszek Ti^{4+} oraz W^{6+} oraz pozostałe materiały o ułamkowych stężeniach domieszek tytanu i wolframu:

- $\text{Bi}_5\text{Nb}_{5/2}\text{Ti}_{1/4}\text{W}_{1/4}\text{O}_{15}$ (BNTW $\frac{1}{4}$).
- $\text{Bi}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_{15}$ (BNTW $\frac{1}{2}$),
- $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3/2}\text{Ti}_{3/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_{15}$ (BNTW $\frac{3}{4}$),

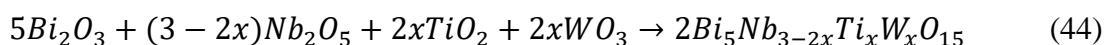
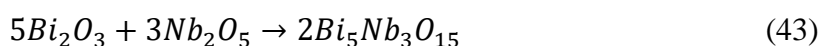
Proszek ceramiczny otrzymano metodą reakcji syntezy w fazie stałej z mieszaniny prostych tlenków. Proszek po syntezie zagęszczano metodą spiekania swobodnego. Optymalizacji warunków technologicznych syntezy dokonano za pomocą analizy termicznej DTA/TG/DTG (4.1). Warunki procesu spiekania swobodnego wyznaczono w oparciu o studia literaturowe, szerzej opisane w poprzednim rozdziale (2.4), oraz poprzez analizę wyników badań fizykochemicznych i dielektrycznych (4.2). W pierwszej kolejności przeprowadzono proces technologiczny zarówno ceramiki bazowej (BNO) jak i ceramiki z maksymalną zawartością domieszek (BNTW). Materiały zawierające pośrednie stężenia domieszek wytworzono dopiero w końcowym etapie prac technologicznych.

4.1 Proces technologiczny

Materiały BNO oraz BNTW otrzymano metodą syntezy w fazie stałej z mieszaniny prostych tlenków. Jako materiały wyjściowe zastosowano:

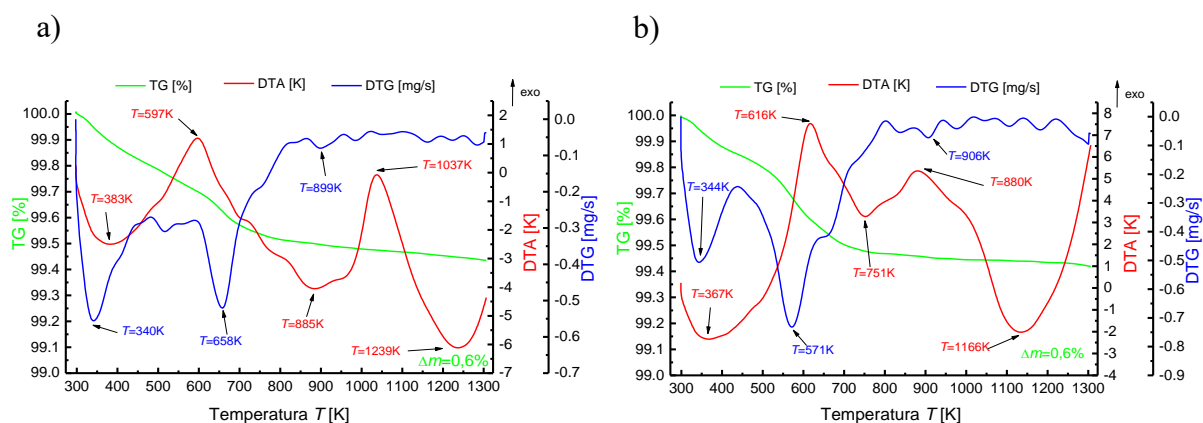
- tlenek bizmutu (III) – Bi_2O_3 (99,99%, Aldrich),
- tlenek niobu (V) – Nb_2O_5 (99,9% Aldrich),
- tlenek tytanu (IV) – TiO_2 (99,99%, POCH).
- tlenek wolframu (VI) – WO_3 (99,99%, Fluka).

Syntezę w fazie stałej dla ceramiki bazowej oraz materiałów domieszkowanych można zapisać równaniem reakcji (43, 44):



Wysuszone w suszarce w temperaturze $T = 423\text{K}$, tlenki bizmutu (III), tlenki niobu (V), tlenki tytanu (IV) i tlenki wolframu (VI), zważone w odpowiednich proporcjach stechiometrycznych poddano procesowi mieszania. Odważanie przeprowadzono przy użyciu wagi analitycznej RADWAG PS750/X z dokładnością do 0,001g. Proces mieszania przeprowadzono w dwóch etapach. Wstępny etap odbył się w moździerzu porcelanowym w czasie $t = 1\text{h}$. Mieszanie zasadnicze przeprowadzono w młynie planetarnym metodą mieszania na mokro, w postaci zawiesiny mieszaniny proszków z dodatkiem alkoholu etylowego $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (99,99%, POCH). Wybrana metoda pozwoliła na skuteczne odprowadzenie wytwarzanego podczas mieszania procesu ciepła. W celu uzyskania jak najwyższej jednorodności, na podstawie własnego doświadczenia oraz doświadczeń eksperymentalnych dostosowano prędkość obrotową oraz czas procesu homogenizacji. Prędkość obrotowa aparatu rozdrabniającego wynosiła $v = 250\text{obr/min}$, a czas mieszania wynosił $t = 24\text{h}$.

Po etapie mieszania i wysuszeniu proszków z pozostałości alkoholu etylowego przeprowadzono różnicową analizę termiczną (DTA), analizą termogravimetryczną (TG) oraz różnicową termogravimetrię (DTG), przy liniowym wzroście temperatury w zakresie od temperatury pokojowej do $T = 1273\text{K}$. Analizę termiczną przeprowadzono za pomocą derywatografu Q-1500D-type system Paulik-Paulik-Erdey. Warunki pomiarowe przedstawiono w części dotyczącej metodyki badań (2.3.1). Krzywe TG, DTG oraz DTA dla stechiometrycznej mieszaniny proszków tlenków $5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ (a) i $5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2 + 2\text{WO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (b) przed syntezą przedstawiono na Rys. 38.



Rys. 38. Krzywe termiczne TG/DTG/DTA uzyskane w wyniku analizy termicznej stechiometrycznej mieszaniny proszków przed syntezą. a) $5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{Nb}_2\text{O}_5$, b) $5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2 + 2\text{WO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$.

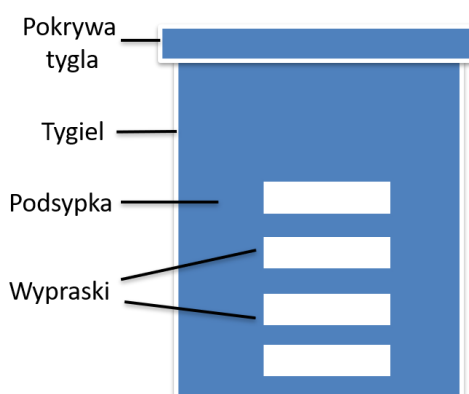
Analizując przedstawione termogramy można zauważyć trzy zakresy temperatury, w których następuje ubytek masy. Uzyskane krzywe dla mieszaniny proszków obu składów mają podobny przebieg, a końcowe wartości ubytku masy są niewielkie.

W przypadku mieszaniny proszków $5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ pierwszy ubytek masy widoczny jest w zakresie od temperatury pokojowej do $T = 523\text{K}$. Odpowiadające mu maksimum endotermiczne na krzywej DTA wynosi $T = 383\text{K}$, z kolei minimum na krzywej DTG ma miejsce w $T = 340\text{K}$. Widoczne procesy termiczne w tym zakresie temperatur związane są z procesem odparowywania wilgoci. Drugi ubytek masy zachodzi w zakresie temperaturowym $T = (523-673)\text{K}$ i charakteryzuje się większą dynamiką spadku. Odpowiadające mu maksimum egzotermiczne na krzywej DTA wynosi $T = 597\text{K}$, a minimum na krzywej DTG wynosi $T = 658\text{K}$. Procesy termiczne zachodzące w tym zakresie temperatury związane są z procesem przejścia fazy $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ w fazę $\gamma - \text{Bi}_2\text{O}_3$. Podczas dalszego zwiększania się temperatury ma miejsce trzeci ubytek masy, charakteryzujący się mniejszą dynamiką spadku. Odpowiada mu minimum na krzywej DTG w $T = 899\text{K}$ oraz maksimum endotermiczne na krzywej DTA w $T = 885\text{K}$. Związane są one z procesem zarodkowania fazy perowskitowej i zapoczątkowaniem procesu syntezy materiału. Maksimum endotermiczne w temperaturze $T = 1239\text{K}$ odpowiada za przejście fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej, a maksimum egzotermiczne w $T = 1037\text{K}$ odpowiada za właściwą syntezę. Całkowity ubytek masy wynosi $\Delta m = 0,6\%$.

W przypadku mieszaniny proszków $5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2 + 2\text{WO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ analiza jest zbliżona. Można zauważyć niewielkie różnice temperaturowe na krzywych DTG oraz DTA. Drugi ubytek masy charakteryzuje się większą dynamiką spadku. Początek syntezy ma miejsce w $T = 751\text{K}$, a synteza zachodzi w $T = 880\text{K}$.

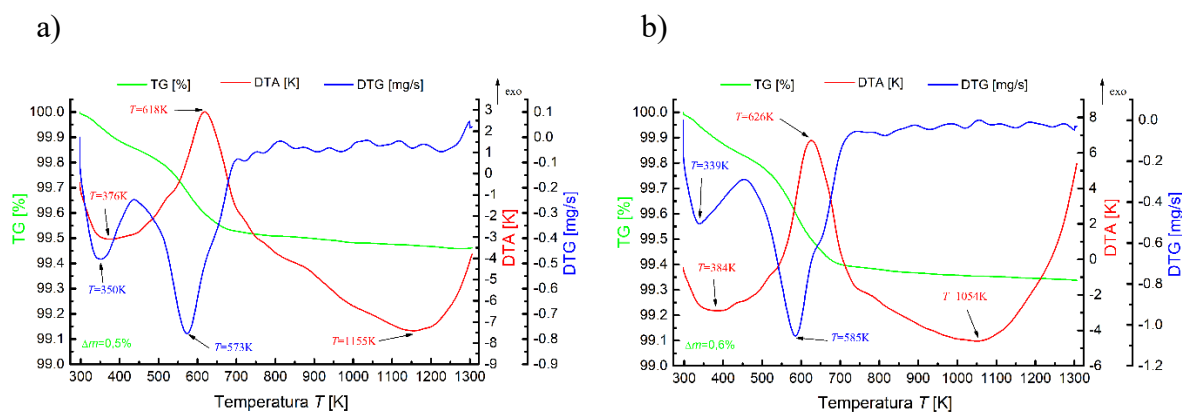
Opierając się na otrzymanych krzywych derywatograficznych, termogravimetrycznych oraz danych literaturowych określono optymalne warunki syntezy materiału jako $T_{synt} = 1123\text{K}$ i $t_{SYNT} = 3\text{h}$ z szybkością zmian temperaturowych wynoszącą $dT/dt = 5\text{K/min}$. Powyżej wybranej temperatury syntezy nie są widoczne ubytki masy. Ustalone warunki zastosowano dla wszystkich składów.

Kolejnym etapem technologicznym był proces formowania wyprasek metodą jednoosiową na zimno przy pomocy prasy hydraulicznej. Prasowanie wysuszonych proszków tlenków w dyski o średnicy $\phi = 10\text{mm}$ i grubości w przedziale $h = 1-1,3\text{mm}$ przeprowadzono w stalowej matrycy o dopasowanym stemplu, pod ciśnieniem $c_p = 600\text{MPa}$, z użyciem środka poślizgowego w postaci parafiny ciekłej. Otrzymane wypraski umieszczono w tyglu korundowym układając je w stosy i przesypując podsypką w postaci obojętnego chemicznie tlenku glinu Al_2O_3 (POCH, 99,9%), tak by nie stykały się wzajemnie oraz z powierzchnią tygla. Tygiel zamknięto pokrywką i dodatkowo uszczelniono mieszaniną tlenku glinu i szkła wodnego sodowego (Rys. 39). Proces ten miał na celu uniknięcie niekontrolowanej reakcji chemicznej materiału z otoczeniem i wnikania zanieczyszczeń do wsadu podczas jego obróbki termicznej. Tak przygotowane wypraski poddano procesowi syntezy w określonych wcześniej warunkach technologicznych.



Rys. 39. Schemat układania wyprasek w tyglu w formie stosów.

Zsyntezowane materiały dokładnie oczyszczono z podsypki oraz poddano procesowi mielenia i mieszania przy niezmiennych warunkach. Po wysuszeniu, uzyskane proszki poddano analizie termicznej. Uzyskane krzywe TG/DTG/DTA przedstawiono na Rys. 40. Analiza potwierdziła słuszność dobranych parametrów technologicznych syntezy.



Rys. 40. Krzywe termiczne TG/DTG/DTA dla proszków BNO (a) i BNTW (b) po syntezie.

Analiza TG przedstawiająca stabilność termiczną wytworzonych próbek jest zbliżona do analizy TG mieszaniny proszków użytych do syntezy materiałów. Całkowity ubytek masy wynosi $\Delta m = 0.5\%$ dla BNO oraz $\Delta m = 0.6\%$ dla BNTW. Maksima egzotermiczne na krzywej DTA wynoszące $T = 618\text{K}$ dla BNO oraz $T = 626\text{K}$ dla BNTW odpowiadają za przejście z fazy amorficznej do fazy krystalicznej. Na krzywych termicznych powyżej $T = 750\text{K}$ nie obserwuje się żadnych efektów energetycznych, co świadczy o prawidłowym doborze temperatury.

W kolejnym kroku przeprowadzono proces zagęszczania metodą spiekania swobodnego. W tym celu formowano dyski i umieszczono je w tyglach korundowych z zachowaniem warunków przedstawionych podczas etapu syntezy. Spiekanie swobodne przebiegało w piecu sylvitowym.

Proces spiekania materiałów BNO oraz BNTW przeprowadzono w następujących warunkach:

- metoda I etapowa:
 - temperatura spiekania $T_s = 1323\text{K}$,
 - temperatura spiekania $T_s = 1373\text{K}$,
- metoda II etapowa:
 - temperatura spiekania: $T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1323\text{K}$
 - temperatura spiekania: $T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1373\text{K}$.

Czas spiekania dla wszystkich materiałów wynosił $t = 3\text{h}$, a szybkość zmian temperaturowych $dT/dt = 5\text{K/min}$. Po spieczeniu i ochłodzeniu tygli, wypraski oczyszczono z podsypki i przygotowano do dalszych badań. W metodzie II etapowej pomiędzy etapami spiekania przeprowadzono każdorazowo proces oczyszczania, mielenia oraz formowania.

Zestawienie warunków technologicznych syntezy oraz spiekania przedstawiono w Tab. 6.

Tab. 6. Warunki syntezy oraz spiekania materiałów BNO oraz BNTW.

Synteza T [K]	Ilość etapów spiekania	Temperatura spiekania T _s [K]
1123	I	1323
		1373
	II	1273 i 1323
		1273 i 1373

Wytworzony materiał poddano szlifowaniu oraz odprężaniu ($T = 873\text{K}$, $t = 0,5\text{h}$). Obróbka mechaniczna odbyła się na elektrycznej szlifierko-polerce, przy użyciu wodoodpornego papieru ściernego o szerokiej gamie ziarnistości, dobieranej eksperymentalnie. Odprężanie przebiegało w piecu muflowym i polegało na szybkim nagrzaniu do temperatury mniejszej od temperatury syntezy $T = 1023\text{K}$ i wytrzymaniu w tej temperaturze przez okres $t = 0,25\text{h}$. Szybkość zmian temperaturowych wynosiła $dT/dt = 5\text{K/min}$. Taki proces miał na celu pozbycie się naprężeń mechanicznych i defektów powstałych podczas szlifowania.

Na próbki przeznaczone do badań właściwości dielektrycznych i elektrycznych nałożono elektrody z pasty srebrnej, metodą wypalania na gorąco. W tym celu próbki oczyszczono oraz odtłuszczono z użyciem octanu etylu (POCH, czda) a następnie nałożono warstwę przewodzącą na obie strony wyprasek. Tak przygotowane próbki suszono w temperaturze $T = 423\text{K}$ w czasie $t = 0,5\text{h}$, a następnie wypalano w piecu muflowym w temperaturze $T = 1123\text{K}$ w czasie $t = 0,25\text{h}$. Z kolei próbki przeznaczone do badań morfologii (SEM) oczyszczono z zanieczyszczeń w płuczce ultradźwiękowej z użyciem acetonu, a następnie napyłano na nie cienką warstwą złota.

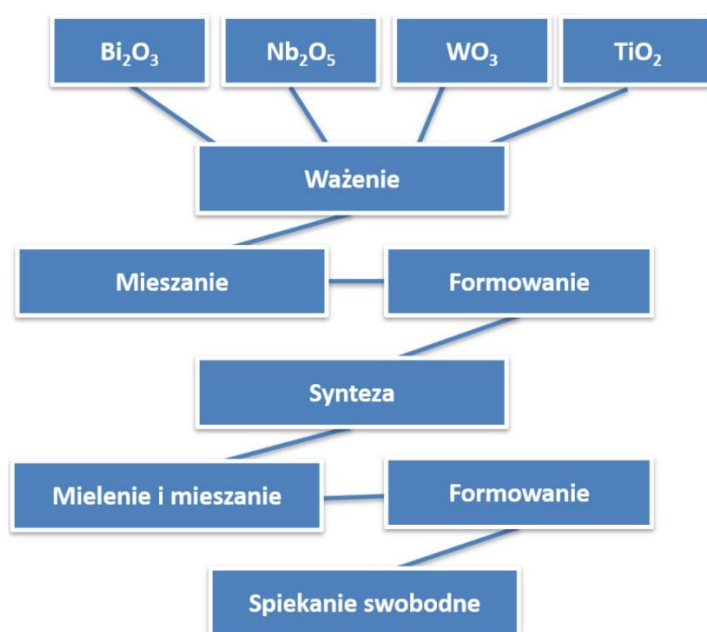
Badania wykonane w I etapie pracy pozwoliły na określenie wpływu zmiennych warunków technologicznych na właściwości ceramiki BNO oraz BNTW, m.in.: gęstość, mikrostrukturę, strukturę krystaliczną oraz właściwości dielektryczne i tym samym wyznaczenie optymalnych warunków do wytwarzania badanych materiałów.

W kolejnym kroku wytworzono materiały o pośrednim stężeniu domieszek tytanu oraz wolframu, o następujących składach chemicznych:

- $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3/2}\text{Ti}_{3/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_{15}$ (BNTW $\frac{1}{4}$),
- $\text{Bi}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_{15}$ (BNTW $\frac{1}{2}$),
- $\text{Bi}_5\text{Nb}_{5/2}\text{Ti}_{1/4}\text{W}_{1/4}\text{O}_{15}$ (BNTW $\frac{3}{4}$).

Etapy procesu technologicznego były analogiczne jak dla materiałów BNO i BNTW. Ogólny schemat przedstawiający proces technologiczny wytwarzania ceramiki przedstawiono na Rys. 41. Syntezę przeprowadzono bazując na równaniu reakcji przytoczonym wcześniej (44) (Tab. 7). Warunki technologiczne finalnego spiekania wybrano na podstawie analizy badań mikrostrukturalnych, rentgenowskich oraz dielektrycznych materiałów BNO oraz BNTW (4.2), dlatego zostaną one podane w następnych rozdziałach.

W związku z wykonaniem analizy termicznej dla materiału bazowego BNO oraz dla materiału o maksymalnym stężeniu domieszek (BNTW), które charakteryzują się podobnym przebiegiem procesów termicznych, analiza DTA/TG/DTG dla materiałów o pośrednim stężeniu domieszek nie została zamieszczona.



Rys. 41. Schemat procesu technologicznego wytwarzania badanej ceramiki.

Tab. 7. Równania reakcji chemicznej wytworzonych materiałów.

x	Równanie reakcji syntezy	Wzór sumaryczny	Oznaczenie
0	$5Bi_2O_3 + 3Nb_2O_5 \rightarrow 2Bi_5Nb_3O_{15}$	$Bi_5Nb_3O_{15}$	BNO
¼	$5Bi_2O_3 + 5/2Nb_2O_5 + 1/2TiO_2 + 1/2WO_3 \rightarrow 2Bi_5Nb_{5/2}Ti_{1/4}W_{1/4}O_{15}$	$Bi_5Nb_{5/2}Ti_{1/4}W_{1/4}O_{15}$	BNTW ¼
½	$5Bi_2O_3 + 2Nb_2O_5 + TiO_2 + WO_3 \rightarrow 2Bi_5Nb_2Ti_{1/2}W_{1/2}O_{15}$	$Bi_5Nb_2Ti_{1/2}W_{1/2}O_{15}$	BNTW ½
¾	$5Bi_2O_3 + 3/2Nb_2O_5 + 3/2TiO_2 + 3/2WO_3 \rightarrow 2Bi_5Nb_{3/2}Ti_{3/4}W_{3/4}O_{15}$	$Bi_5Nb_{3/2}Ti_{3/4}W_{3/4}O_{15}$	BNTW ¾
1	$5Bi_2O_3 + Nb_2O_5 + 2TiO_2 + 2WO_3 \rightarrow 2Bi_5NbTiWO_{15}$	$Bi_5NbTiWO_{15}$	BNTW

4.2 Optymalizacja warunków technologicznych wytwarzania ceramiki

$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ domieszkowanej jonami tytanu i wolframu

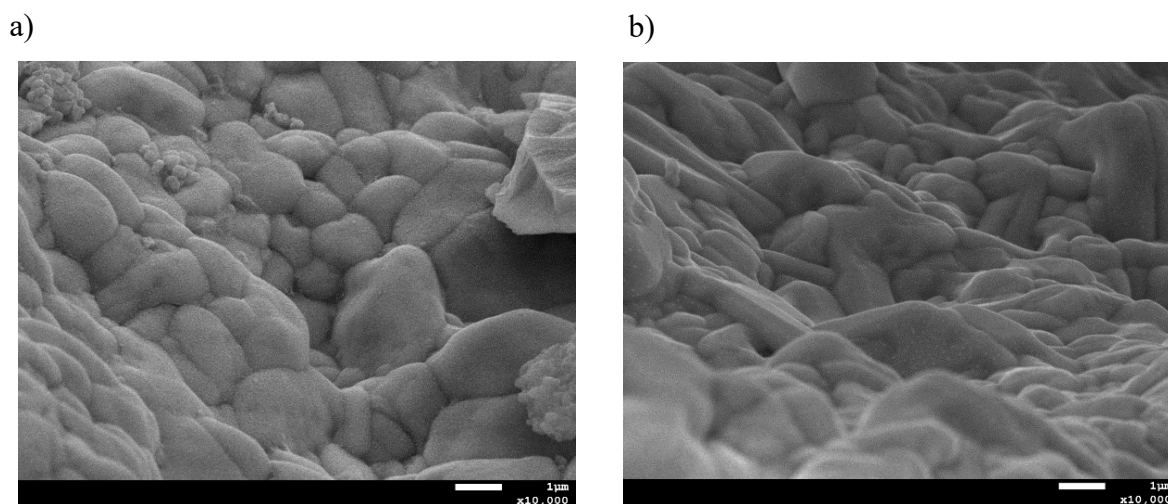
W ramach pierwszego etapu pracy zastosowano szereg metod i badań w celu optymalizacji najlepszych warunków technologicznych wytwarzania materiałów BNO oraz BNTW. Przeprowadzone badania mikrostrukturalne przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (4.2.1), analiza rentgenowska (4.2.2) oraz badania dielektryczne (4.2.3) pozwoliły znaleźć konsensus pomiędzy najkorzystniejszymi warunkami technologicznymi dla obu materiałów. Wybrane warunki wykorzystano w drugim etapie pracy do wytworzenia składów pośrednich.

4.2.1 Analiza mikrostruktury i składu chemicznego

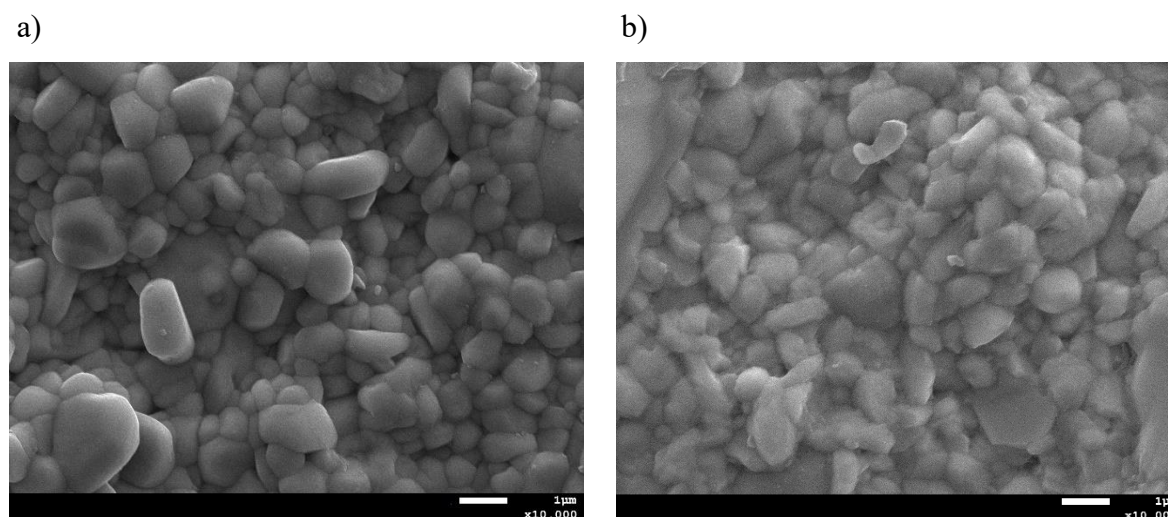
W pierwszej kolejności przeprowadzono analizę mikrostruktury oraz składu chemicznego otrzymanych związków. Jak wspomniano w części teoretycznej, określenie morfologii powierzchni jest niezwykle ważne z punktu widzenia analizy właściwości materiałów. Istotną kwestią jest przede wszystkim uzyskanie informacji o budowie i kształcie ziaren, rodzaju rozwinięcia granic międzyziarnowych oraz porowatości. Określenie składu chemicznego pozwala z kolei na weryfikację poprawności zastosowanych warunków technologicznych i określenie zgodności z założoną stechiometrią. Pozwala również na identyfikację ewentualnych zanieczyszczeń w wytworzonych materiałach.

Analizę SEM oraz EDS przeprowadzono przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-7100F TTL LV. Warunki pomiarowe oraz przygotowanie próbek przedstawiono w rozdziale 2.3.4. Parametry mikroskopu pozwoliły uzyskać optymalne zdjęcia mikrostruktury badanych próbek o dużej głębi obrazu i wysokiej rozdzielczości. Było to szczególnie przydatne podczas analizy przełamów, gdzie obrazy uwidocznily ewolucję mikrostruktury ceramiki zachodzącą pod wpływem wprowadzonych domieszek jonów wolframu i tytanu.

W celu zobrazowania i analizy mikrostruktury badanych materiałów wykonano serię zdjęć w powiększeniu x3000, x5000, x10000 na powierzchniach oraz przełamach badanych materiałów. Na potrzeby pracy zamieszczono obrazy przełamów w powiększeniu x10000. Obrazy SEM morfologii przełamów ceramiki BNO spiekanej jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1323\text{K}$ oraz dwuetapowo w temperaturach ($T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1323\text{K}$) zaprezentowano na Rys. 42. Obrazy uzyskane dla materiałów BNO spiekanych jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1373\text{K}$ oraz dwuetapowo w temperaturach ($T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1373\text{K}$) przedstawiono na Rys. 43.



Rys. 42. Obrazy SEM morfologii przelamów ceramiki BNO spiekanej jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1323K$ (a) oraz dwuetapowo w temperaturach ($T_{1s} = 1273K$ i $T_{2s} = 1323K$) (b) (powiększenie mikroskopu: $\times 10000$).

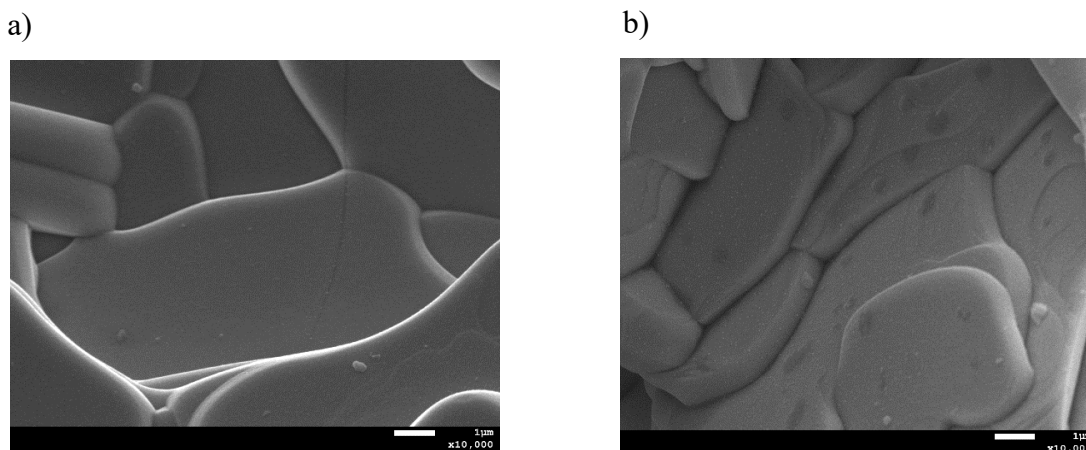


Rys. 43. Obrazy SEM morfologii przelamów ceramiki BNO spiekanej jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1373K$ (a) oraz dwuetapowo w temperaturach ($T_{1s} = 1273K$ i $T_{2s} = 1373K$) (b) (powiększenie mikroskopu: $\times 10000$).

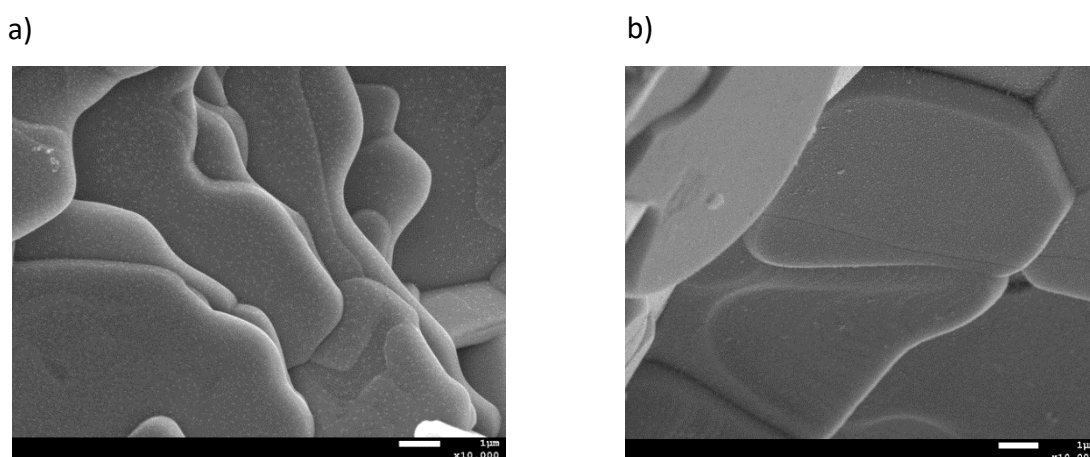
Analiza SEM ujawniła, że wytworzone materiały BNO charakteryzują się zwartą, nieporowatą mikrostrukturą z dobrze rozwiniętymi ziarnami o owalnym kształcie. Dobrze widoczne są również granice ziaren. Nie zaobserwowano typowej dla struktury faz Aurivilliusa mikrostruktury w formie blaszkowej, igłowej lub płytkowej. Brak ziaren o takim kształcie w badanych materiałach BNO wykazywano już wcześniej [68, 69, 71, 164] (Rys. 10). Najbardziej wykształcone ziarna zaobserwowano w przypadku materiałów spiekanych w wyższej temperaturze metodą I etapową (Rys. 43a). Widoczne jest zróżnicowanie orientacji ziaren w całej objętości. Nie stwierdzono znacznego wpływu ilości etapów spiekania na

morfologię materiału BNO. Warto zauważyć, że grubość ziaren jest mniejsza od pozostałych wymiarów. Jest to cecha charakterystyczna materiałów o strukturze Aurivilliusa i jest efektem oddziaływania mniejszej siły na wzrost w tym kierunku [178]. Wybrane warunki technologiczne wpływają nieznacznie na uzyskaną morfologię. Niższa temperatura spiekania sprzyja powstawaniu większych aglomeratów, natomiast wyższa temperatura spiekania poprawia nieznacznie homogeniczność.

Obrazy SEM morfologii przelamów ceramiki BNTW spiekanej jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1323\text{K}$ oraz dwuetapowo w temperaturach ($T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1323\text{K}$) zaprezentowano na Rys. 44. Obrazy uzyskane dla materiałów BNTW spiekanych jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1373\text{K}$ oraz dwuetapowo w temperaturach ($T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1373\text{K}$) przedstawiono na Rys. 45.



Rys. 44. Obrazy SEM morfologii przelamów ceramiki BNTW spiekanej jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1323\text{K}$ (a) oraz dwuetapowo w temperaturach ($T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1323\text{K}$) (b) (powiększenie mikroskopu: $\times 10000$).

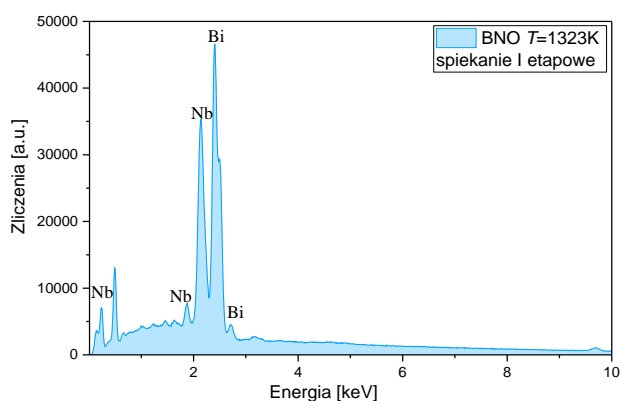


Rys. 45. Obrazy SEM morfologii przelamów ceramiki BNTW spiekanej jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1373\text{K}$ (a) oraz dwuetapowo w temperaturach ($T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1373\text{K}$) (b) (powiększenie mikroskopu: $\times 10000$).

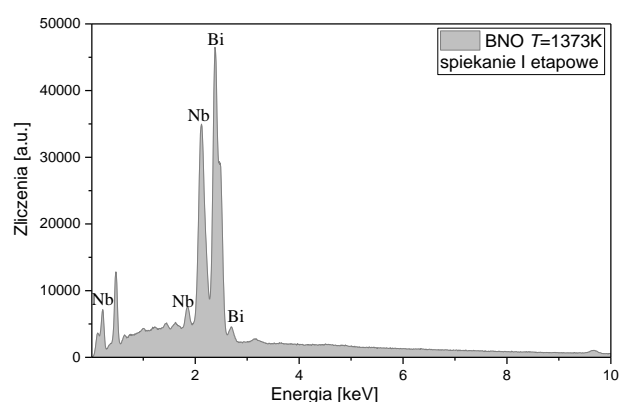
Wprowadzenie do układu domieszek tytanu i wolframu skutkuje znaczną zmianą morfologii wytworzonego materiału. Ziarna ceramiki BNTW są zwarte, dobrze rozwinięte i przyjmują kształt płytek niezależnie od wybranych warunków technologicznych. Nakładanie się płytek jedna na drugą i charakter warstwowy jest najbardziej widoczny w przypadku spiekania w temperaturze $T_s = 1373\text{K}$ metodą I etapową (Rys. 45a). Zauważona w materiałach BNO tendencja do znacznie mniejszego rozrostu w kierunku trzeciego wymiaru (grubości) jest jeszcze bardziej wyeksponowana w materiałach BNTW. Można również zauważyć, że wprowadzenie domieszek ma dodatkowo znaczący wpływ na rozmiar ziarna i powoduje wzrost ziaren w porównaniu do niedomieszkowanej ceramiki BNO. Podobny kształt geometryczny ziaren wykazano w pracy [173]. Autorzy [83] zasugerowali ponadto, że mikrostrukturę płytkową materiał BNTW zawdzięcza warstwom materiałów Bi_2WO_6 ($m = 1$) oraz $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m = 2$), z których składa się jego struktura. Wytworzyli bowiem w pierwszej kolejności wymienione struktury pośrednie, a w następnym etapie zsyntezowali z nich materiał wyjściowy BNTW. Mikrostruktura wszystkich trzech materiałów była do siebie zbliżona, niezależnie od wybranych warunków technologicznych. Co ciekawe, literatura wskazuje, że materiały warstwowe M-BLPO o wyższym współczynniku warstw (na przykładzie $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$ $m = 2,5$) [179] oraz zwiększonej koncentracji tytanu i wolframu również wykazują zbliżoną, płytkową mikrostrukturę. Z kolei autorzy pracy [91] wykazali, że dodanie do materiału BNTW dodatkowej domieszki lantanu w miejsce bizmutu powoduje zanik ziaren płytkowych i uzyskanie morfologii zbliżonej do tej wykazanej dla materiału BNO.

W kolejnym etapie przedstawiono analizę jakościową oraz ilościową składu chemicznego otrzymanych związków. Analiza ilościowa została przeprowadzona w 20 losowo wybranych mikroobszarach każdego z rozpatrywanych materiałów ceramicznych. Rzeczywista zawartość tlenków z poszczególnych mikroobszarów została uśredniona i porównana z założoną stechiometrią teoretyczną. Wyniki analizy potwierdziły zadany skład chemiczny w granicach błędu pomiarowego stosowanej metody, niezależnie od warunków technologicznych, zarówno dla materiałów BNO, jak i BNTW. Wyniki wskazują również na brak niepożądanych zanieczyszczeń w postaci obcych pierwiastków.

Przykładowe widma EDS dla materiałów BNO spiekanych jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1323\text{K}$ przedstawiono na Rys. 46, a w temperaturze $T_s = 1373\text{K}$ na Rys. 47. Teoretyczne i eksperymentalne zawartości procentowe tlenków w wytworzonej ceramice BNO dla wszystkich warunków technologicznych przedstawiono w Tab. 8.



Rys. 46. Mikroanaliza rentgenowska EDS materiałów BNO spiekanych w temperaturze $T_s = 1323K$, metodą spiekania I etapowego.



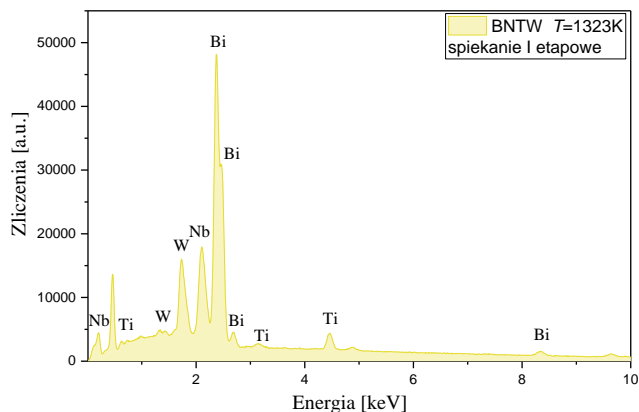
Rys. 47. Mikroanaliza rentgenowska EDS materiałów BNO spiekanych w temperaturze $T_s = 1373K$, metodą spiekania I etapowego.

Tab. 8. Teoretyczne i eksperymentalne zawartości procentowe tlenków w wytworzonej ceramice BNO dla wszystkich warunków technologicznych.

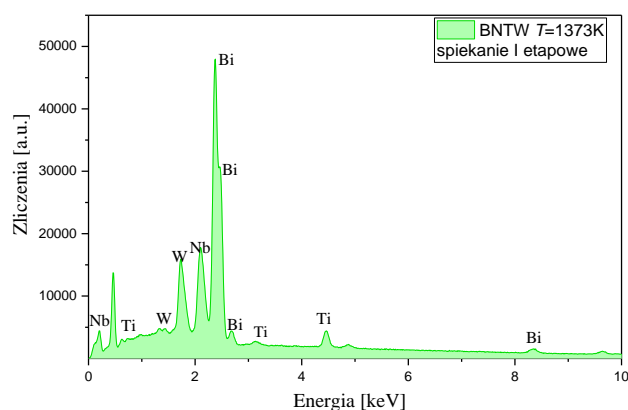
Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅				
Temperatura spiekania [K]	Teoretyczna zawartość tlenków [%]		Zawartość tlenków z EDS [%]	
	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
1323	74,50	25,50	75	25
1273 i 1323			74	26
1373			74	26
1273 i 1373			74	26

Jak można zauważyć, otrzymane wyniki eksperymentalne są zbliżone do obliczeń teoretycznych. Wybrane warunki technologiczne sprzyjały więc uzyskaniu materiałów zgodnie z założeniami stechiometrycznymi. Niewielkie różnice mieszczą się w granicach błędu zastosowanej metody.

Przykładowe widma EDS dla materiałów BNTW spiekanych jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1323\text{K}$ przedstawiono na Rys. 48, a w temperaturze $T_s = 1373\text{K}$ na Rys. 49. Teoretyczne i eksperymentalne zawartości procentowe tlenków w wytworzonej ceramice BNTW dla wszystkich warunków technologicznych przedstawiono w Tab. 9.



Rys. 48. Mikroanaliza rentgenowska EDS materiałów BNTW spiekanych w temperaturze $T_s = 1323\text{K}$, metodą spiekania I etapowego.



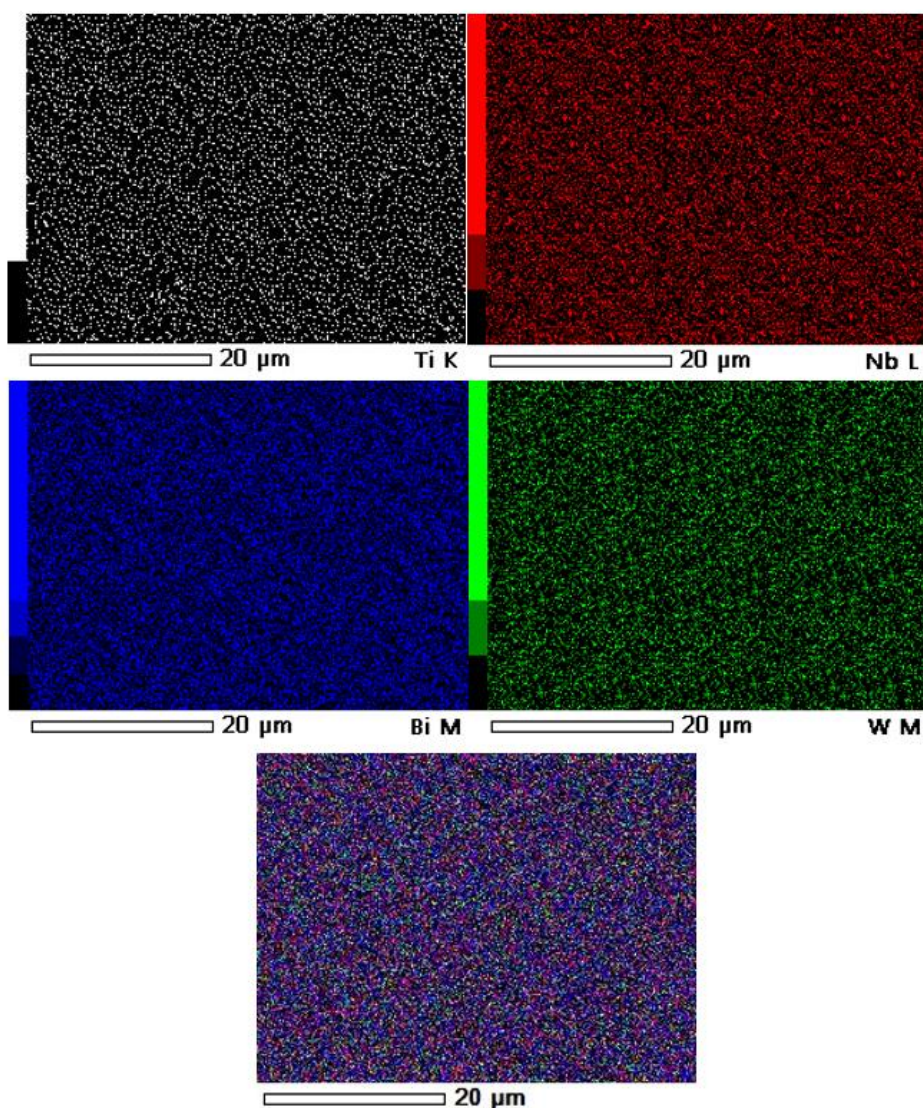
Rys. 49. Mikroanaliza rentgenowska EDS materiałów BNTW spiekanych w temperaturze $T_s = 1373\text{K}$, metodą spiekania I etapowego.

Tab. 9. Teoretyczne i eksperymentalne zawartości procentowe tlenków w wytworzonej ceramice BNTW dla wszystkich warunków technologicznych.

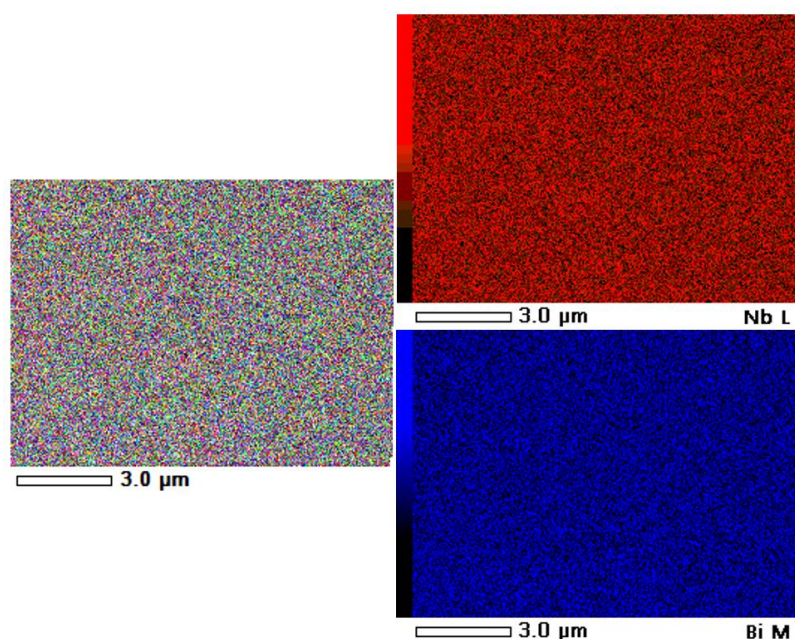
Bi ₅ NbTiWO ₁₅								
Temperatura spiekania [K]	Teoretyczna zawartość tlenków [%]				Zawartość tlenków z EDS [%]			
	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	WO ₃	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	WO ₃
1323	72,38	8,26	4,96	14,40	73	8	5	14
1273 i 1323					72	8	5	15
1373					73	8	5	14
1273 i 1373					73	8	5	14

Analogicznie do materiałów BNO, otrzymane wyniki eksperymentalne są zbliżone do obliczeń teoretycznych. Potwierdzają tym samym słuszność doboru warunków technologicznych.

Dla wszystkich wytworzonych materiałów wykonano również tzw. „mapping” metodą EPMA. Metoda ta pozwala określić homogeniczność rozkładu pierwiastków. Wykonana analiza wykazała wysoki stopień jednorodności w całych objętych badaniem objętościach analizowanych próbek. Zmienne warunki technologiczne nie wpłynęły na homogeniczność materiałów, a otrzymane rozkłady były do siebie zbliżone. Przykładowe rozkłady materiałów BNO oraz BNTW wytworzone w temperaturze spiekania $T_s = 1323\text{K}$ I etapową metodą spiekania przedstawiono odpowiednio na Rys. 50 oraz Rys. 51. Na przedstawionych obrazach obecność danego pierwiastka jest przedstawiona w formie punktów, których zagęszczenie wizualizuje jego koncentrację w określonym miejscu.



Rys. 50. Przykładowy rozkład charakterystycznych pierwiastków materiału BNTW spiekanego w temperaturze $T_s = 1323\text{K}$ metodą spiekania I etapowego.



Rys. 51. Przykładowy rozkład charakterystycznych pierwiastków materiału BNO spiekane w temperaturze $T_s = 1323K$ metodą spiekania I etapowego.

Podsumowując, obrazy uzyskane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego uwidocznily istotną zmianę mikrostruktury badanej ceramiki pod wpływem wprowadzonych do układu domieszek tytanu i wolframu. Natomiast zmienne warunki technologiczne tylko w nieznaczny sposób wpływają na morfologię wytworzonej ceramiki. W opinii Autora niniejszej dysertacji lepszą mikrostrukturą cechują się materiały spiekane w wyższych temperaturach.

Badania EDS potwierdziły czystość badanych próbek. Można stwierdzić, że wytworzona ceramika odznacza się zachowaniem założonego składu chemicznego. Świadczy to o tym, że zastosowane warunki technologiczne były prawidłowe i pozwoliły na wytworzenie jednorodnych pod względem składu chemicznego materiałów, bez udziału niepożądanych zanieczyszczeń. Nieznaczne różnice pomiędzy eksperymentalną a teoretyczną procentową zawartością tlenków mieszczą się w granicach błędu. Badanie homogeniczności rozkładu pierwiastków skutkujące uzyskaniem tzw. „mappingu” wykazało równomierne rozmieszczenie pierwiastków, jak również potwierdziło skład jakościowy otrzymanej ceramiki BNO oraz BNTW.

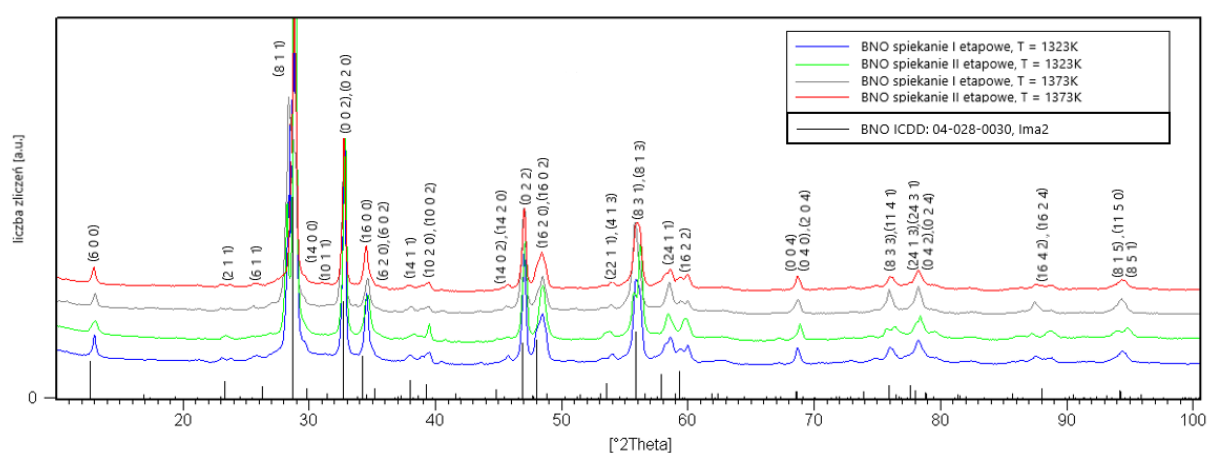
4.2.2 Analiza rentgenowska

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki badań rentgenowskich (XRD). Strukturę krystaliczną oraz jakościową i ilościową identyfikację faz wytworzonych materiałów ceramicznych BNO oraz BNTW, dla wszystkich warunków technologicznych, badano metodą

dyfrakcji rentgenowskiej, zgodnie z tematyką opisaną w rozdziale 2.3.2. Parametry komórki elementarnej oraz gęstość teoretyczną wyznaczono za pomocą analizy Rietvela. Przeprowadzona analiza pozwoliła na określenie wpływu warunków technologicznych oraz domieszek tytanu i wolframu na strukturę omawianych materiałów. Wyznaczono również warunki technologiczne, dla których stabilizacja syntezy i spiekania jest najkorzystniejsza.

4.2.2.1 Analiza fazowa oraz strukturalna materiałów $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$

W pierwszej kolejności zbadano wpływ warunków technologicznych na strukturę krystaliczną ceramiki bazowej BNO. Dyfraktogramy dla materiałów BNO przedstawiono na Rys. 52.



Rys. 52. Dyfraktogramy otrzymanej ceramiki BNO, spiekanej jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1323\text{K}$ i $T_s = 1373\text{K}$ oraz dwuetapowo, w temperaturach ($T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1323\text{K}$) i ($T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1373\text{K}$), wraz z wzorcowym dyfraktogramem ICDD: 04-028-0030.

Otrzymane dyfraktogramy cechują się charakterystycznymi dla tych materiałów refleksami w położeniach w kątach 2Θ : $28,66^\circ(811)$, $32,70^\circ(002)$, $34,20^\circ(1600)$, $46,95^\circ(022)$, $48,04^\circ(1620)$ i $55,91^\circ(831)$ i pasują do wzorca z międzynarodowej bazy danych (ICDD PDF-5 2024: 04-028-0030). Badane materiały wykazały strukturę rombowa z grupą przestrzenną *Ima2* [180]. Szczegółowa analiza fazowa wykazała obecność dodatkowej, choć mało widocznej, fazy w postaci Bi_2O_3 (ICDD PDF-5 2024: 04-008-4464), występującej niezależnie od warunków technologicznych. Poziom dopasowania fazy zasadniczej jest bardzo dobry, a trudności z uzyskaniem jednej fazy podczas wytwarzania materiałów M-BLPO są znanym problemem i zostały opisane wcześniej (2.2.4) (2.4). Autorzy prezentowali przykłady, w których niewielka ilość dodatkowej fazy (najczęściej BiNbO_4), lub nietypowy kształt uzyskanych refleksów, pozwalały na wytworzenie z sukcesem materiału BNO o pożądanym właściwościach [68, 80]. Dodatkowo, autorzy prac [75, 77], ukazują problematykę pojawiających się, dodatkowych,

niewielkich refleksów, sugerując związek między ich występowaniem z nietypową jak na materiały BLPO strukturą Aurivilliusa (Rys. 8), zawierającą warstwy zarówno ciągle jak i nieciągłe. Biorąc pod uwagę powyższe, zdecydowano się na kontynuowanie badań tylko dla składów uzyskanych w wyższej temperaturze spiekania, gdzie dodatkowa faza występuje w niewielkich ilościach (rzędu 6 % wag. dla składu spiekanego metodą I etapową oraz 7 % wag. dla składu spiekanego metodą II etapową). Można również potwierdzić, że ilość etapów spiekania ma niewielki wpływ na wykazaną strukturę. W przypadku metody II etapowej, zauważalne jest zmniejszenie szerokości refleksów, co może wskazywać na rozrost krystalitów. Dodatkowo, wieloetapowa obróbka termiczna nieznacznie zwiększa udział dodatkowej fazy niepożądaną w uzyskanych związkach BNO.

Wykorzystując analizę Rietvelda wyznaczono parametry komórki elementarnej oraz gęstość teoretyczną (Tab. 10) materiałów spiekanych w wyższej temperaturze. W tabeli zamieszczono również parametry dopasowania R_p i R_{wp} oraz uzyskaną eksperymentalnie gęstość bezwzględną.

Tab. 10. Parametry komórki elementarnej i parametry dopasowania (R_p , R_{wp}) wraz z uzyskaną gęstością teoretyczną i eksperymentalną dla materiałów BNO spiekanych I oraz II etapowo w temperaturze spiekania $T_s = 1373K$.

Ilość etapów spiekania	Parametry komórki elementarnej [Å]				R_p [%]	R_{wp} [%]	Gęstość teor. [g/cm ³]	Gęstość eksp. [g/cm ³]
	a	b	c	V [Å ³]				
I	41,5563	5,4676	5,4683	1242,4(7)	4,68	7,13	8,36	7,61
II	41,5697	5,4720	5,4706	1244,3(9)	4,85	7,48	8,34	7,70
wzorzec ICDD:	41,9100	5,4670	5,4730	1253,9(8)				

Wyznaczone parametry sieci dla otrzymanych materiałów są porównywalne z wielkościami teoretycznymi wykorzystanego wzorca, a objętość komórki elementarnej wzrasta wraz ze wzrostem ilości etapów spiekania. Można zauważyć, że parametry a i c są zawsze mniejsze od danych wzorcowych, a parametr b jest zawsze większy. Parametr a jest najbardziej podatny na metodykę zagęszczania materiałów BNO. Mała różnica w uzyskanych wartościach parametrów b i c sugeruje niewielkie odchylenie oktaedrów, co jest typowe dla materiałów warstwowych M-BLPO (Rys. 6). Biorąc pod uwagę niski współczynnik tolerancji $t = 0,936$ [75] materiału BNO (jak na materiały warstwowe o strukturze Aurivilliusa), obserwowana zmiana tych

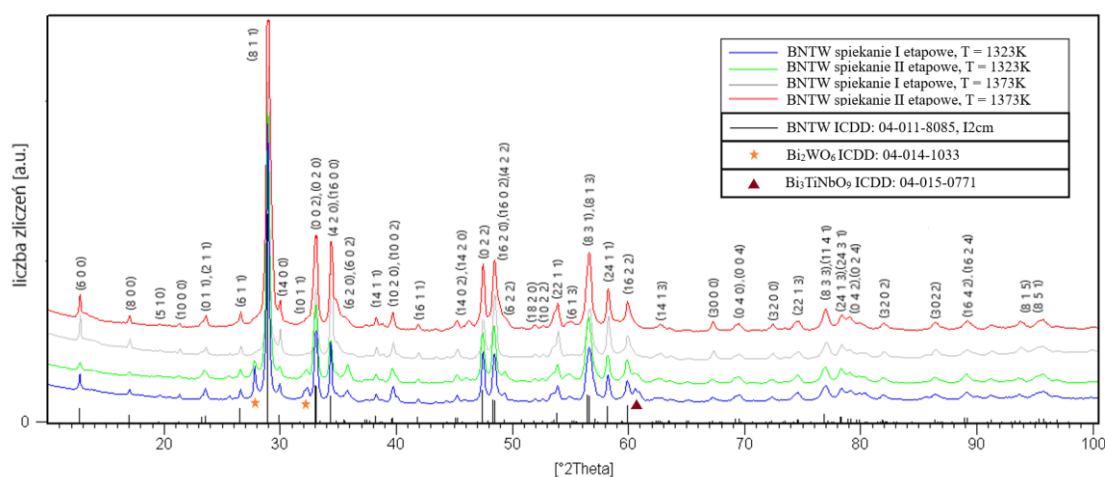
parametrów sieci jest jednak mniejsza niż się spodziewano. Cecha ta jest typowana jako jeden z czynników wpływających na nietypową strukturę badanego związku [77].

Uzyskany poziom niedopasowania dodatkowej fazy rzutuje na wyniki parametrów R_p oraz R_{wp} . Dodatkowo, analiza wykazała obecność tekstury w kierunku (002), co również wpływa na wartość niedopasowania. Jej występowanie związane jest m.in. z metodologią wytwarzania materiałów, przede wszystkim z etapem formowania wyprasek. Większa ilość etapów zagęszczania nieznacznie zwiększa jej nasilenie i co za tym idzie, współczynniki dopasowania. Ponadto wyznaczono stosunek gęstości teoretycznej do eksperymentalnej, który nie przekracza 10%. Warto nadmienić, że chociaż różnica jest niewielka, to lepszy stosunek uzyskanej gęstości eksperymentalnej do teoretycznej uzyskano w przypadku materiału spiekane go wieloetapowo.

W przypadku składów spiekanych w niższej temperaturze, zawartość dodatkowej fazy jest większa i mogłaby niekorzystnie wpłynąć na wyniki dalszych badań. Z tego względu zostały one wykluczone z dalszej analizy. Równocześnie należy stwierdzić, że spiekanie w temperaturze $T_s = 1323K$ nie wpływa korzystnie na strukturę materiału BNO, a lepszą stabilizację syntezy i spiekania uzyskuje się w wyższej temperaturze $T_s = 1373K$, niezależnie od ilości etapów spiekania.

4.2.2.2 Analiza fazowa oraz strukturalna materiałów $Bi_5NbTiWO_{15}$

Następnie zbadano wpływ warunków technologicznych na strukturę krystaliczną ceramiki BNTW. Dyfraktogramy badanych materiałów przedstawiono na Rys. 53.



Rys. 53. Dyfraktogramy otrzymanej ceramiki BNTW, spiekanej jednoetapowo w temperaturze $T_s = 1323K$ i $T_s = 1373K$ oraz dwuetapowo, w temperaturach ($T_{1s} = 1273K$ i $T_{2s} = 1323K$) i ($T_{1s} = 1273K$ i $T_{2s} = 1373K$), wraz z wzorcowym dyfraktogramem ICDD: 04-011-8085.

Otrzymane dyfraktogramy materiału BNO i BNTW nie różnią się znacznie od siebie. Charakterystyczne refleksy przesunięte są nieznacznie w kierunku wyższych kątów obserwowalnych w położeniach 2Θ : $28,9^\circ(118)$, $33,0^\circ(200)$, $34,3^\circ(0016)$, $47,4^\circ(220)$, $48,4^\circ(0216)$ i $56,4^\circ(318)$ i pasują do wzorca z międzynarodowej bazy danych (ICDD PDF-5 2024: 04-011-8085). Badane materiały BNTW wykazały strukturę rombowa z grupą przestrzenną $I2cm$ [83].

Analiza fazowa wykazała, że składy spiekane w wyższej temperaturze maksymalnej spiekania są jednofazowe. Wynika z tego, że w podanych warunkach technologicznych wprowadzenie domieszek tytanu i wolframu znacznie stabilizuje proces syntezy i spiekania badanych materiałów. Ponadto, tendencja do tworzenia się tlenków, obserwowana w materiałach BNO, nie występuje. W przypadku składów spiekanych w niższej temperaturze, widoczne są dodatkowe, niewielkie refleksy, występujące niezależnie od ilości etapów spiekania. W tym wypadku poziom dopasowania fazy zasadniczej również jest bardzo dobry, a fazy dodatkowe zostały zidentyfikowane jako Bi_2WO_6 (ICDD PDF-5 2024: 04-014-1033) oraz Bi_3TiNbO_9 (ICDD PDF-5 2024: 04-015-0771). Obserwowane refleksy faz dodatkowych zostały zaznaczone na dyfraktogramie. Oba te materiały są składowymi przeplatających się warstw (Bi_2WO_6 : $m = 1$ oraz Bi_3TiNbO_9 : $m = 2$), z których zbudowana jest struktura materiału BNTW (Rys. 14). Występowanie fazy dodatkowej w takiej postaci, a nie w formie prostych tlenków, wynika z faktu, że proces syntezy w przypadku BNTW zachodzi dwuetapowo. W pierwszej kolejności tworzą się fazy pośrednie w postaci przytoczonych związków, które w późniejszym etapie dają produkt końcowy jakim jest materiał BNTW. Z tego względu, o czym szerzej pisano w części teoretycznej (2.4), materiał ten można również wytworzyć bezpośrednio w reakcji syntezy wymienionych roztworów stałych BLPO. Dla przypomnienia, zależność ta jest niemożliwa do uzyskania w materiale BNO, ze względu na fakt, że warstwy Bi_2NbO_6 : $m = 1$ oraz $Bi_3Nb_2O_9$: $m = 2$ tworzące strukturę tego materiału nie są naturalne i nie występują jako materiały jednofazowe [75]. Dlatego też, dodatkowe fazy obserwowane w materiale BNO przyjęły postać prostych tlenków Bi_2O_3 .

Jak wykazano, dobór odpowiedniej temperatury maksymalnej spiekania ma duży wpływ na występowanie faz pośrednich w wytworzonych materiałach BNTW. W zbyt niskiej temperaturze synteza jest mniej efektywna i sprzyja występowaniu nie do końca zsyntezowanych pozostałości. Biorąc pod uwagę fakty opisane powyżej, jako optymalną temperaturę spiekania wybrano więc $T_s = 1373K$. Ilość występującej w materiale fazy pośredniej wykazuje dodatkowo zależność od ilości etapów spiekania. W materiale wytworzonym I etapowo wynosi ona 7 % wag. dla Bi_2WO_6 i 3 % wag. dla Bi_3TiNbO_9 . Z kolei

dla materiału wytworzonego II etapowo wynosi odpowiednio 4 % wag. i 6 % wag. Nie zaobserwowano znacznego wpływu warunków technologicznych na kształt i natężenie refleksów fazy zasadniczej. Biorąc pod uwagę powyższe fakty, zdecydowano się na wykluczenie z kolejnych etapów badań materiałów BNTW wytwarzanych w niższej temperaturze.

Parametry komórki elementarnej i gęstość teoretyczną wyznaczono przy pomocy analizy Rietvelda i zamieszczono w Tab. 11 wraz z parametrami dopasowania R_p i R_{wp} oraz uzyskaną eksperymentalnie gęstością bezwzględną.

Tab. 11. Parametry komórki elementarnej, parametry dopasowania (R_p , R_{wp}) oraz gęstość teoretyczna i eksperymentalna materiałów BNTW spiekanych I oraz II etapowo w temperaturze spiekania $T_s = 1373K$.

Ilość etapów spiekania	Parametry komórki elementarnej [Å]				R_p [%]	R_{wp} [%]	Gęstość teor. [g/cm ³]	Gęstość eksp. [g/cm ³]
	a	b	c	V [Å ³]				
I	41,7611	5,4095	5,4346	1227,7(1)	6,86	9,98	8,71	8,03
II	41,7473	5,4107	5,4313	1226,8(3)	6,77	9,94	8,71	8,08
wzorzec ICDD:	41,7440	5,4027	5,4231	1223,0(7)				

Analogicznie do materiałów BNO, uzyskane parametry komórki elementarnej są zbliżone do parametrów wzorca, a najbardziej podatnym na warunki technologiczne pozostaje parametr a . Co warto jednak zauważyć, w przeciwieństwie do materiału bazowego BNO, parametr a jest większy od wzorcowego, a największą różnicę widać w przypadku materiałów spiekanych I etapowo. Różnica pomiędzy wzorcowym a uzyskanym parametrem a jest znacznie mniejsza w przypadku materiałów BNTW. Zmiany te mogą wynikać z faktu, że w materiałach BNTW brak jest występujących faz dodatkowych. Stosunek parametrów b/c również jest większy w przypadku BNTW, co sugeruje większe odchylenie oktaedrów, ale pozostaje typowy dla materiałów Aurivilliusa o strukturze warstwowej. Porównując dodatkowo wszystkie parametry uzyskane eksperymentalnie dla materiału BNO i BNTW należy stwierdzić, że wprowadzenie domieszek tytanu i wolframu kosztem części niobu skutkuje zwiększeniem parametru a , przy jednoczesnym zmniejszeniu parametrów b , c . W efekcie objętość komórki elementarnej ulega zmniejszeniu. Różnice te są nieznaczne, co można tłumaczyć zbliżonymi wartościami promieni jonowych tych pierwiastków ($r_{Nb} = 0,69$ [Å], $r_{Ti} = 0,61$ [Å], $r_W = 0,62$ [Å]). Wprowadzenie domieszek tytanu i wolframu zwiększa również gęstość materiału. Uzyskany stosunek gęstości

eksperymentalnej do gęstości teoretycznej, podobnie jak w przypadku materiałów BNO, jest mniejszy niż 10%. Analogicznie, spiekanie II etapowe nieznacznie poprawia ten wynik.

Uzyskane wyniki dopasowania są satysfakcjonujące dla wszystkich warunków technologicznych. Subtelne niedopasowania refleksów w tym przypadku wynikają z obecności tekstury w kierunku (420). Większa wartość współczynników dopasowania, w porównaniu do materiałów BNO, jest związana m.in. z faktem, że obserwowana tekstura ma większe nasilenie. Za taki stan odpowiada również pośrednio mikrostruktura (SEM) otrzymanych związków, opisana w podrozdziale (4.2.1). Obserwowany płytkowy charakter ziaren materiału BNTW dodatkowo sprzyja występowaniu tekstury. Niemniej stwierdzono, iż nie ma to wpływu na właściwości materiału.

Biorąc pod uwagę powyższą analizę rentgenowską materiałów BNO oraz BNTW wykazano, że spiekanie tych materiałów w temperaturze $T_s = 1323\text{K}$ sprzyja pojawianiu się faz pośrednich. Udowodniono również, że wprowadzona domieszka ma duży wpływ na stabilizację syntezy i spiekania. Dodatkowo, nie zaobserwowano znacznego wpływu ilości etapów spiekania na otrzymaną strukturę obu materiałów. Biorąc pod uwagę powyższe, zdecydowano się na kontynuowanie badań dla materiałów wytworzonych w wyższych temperaturach zarówno dla spiekania I etapowego, jak i II etapowego.

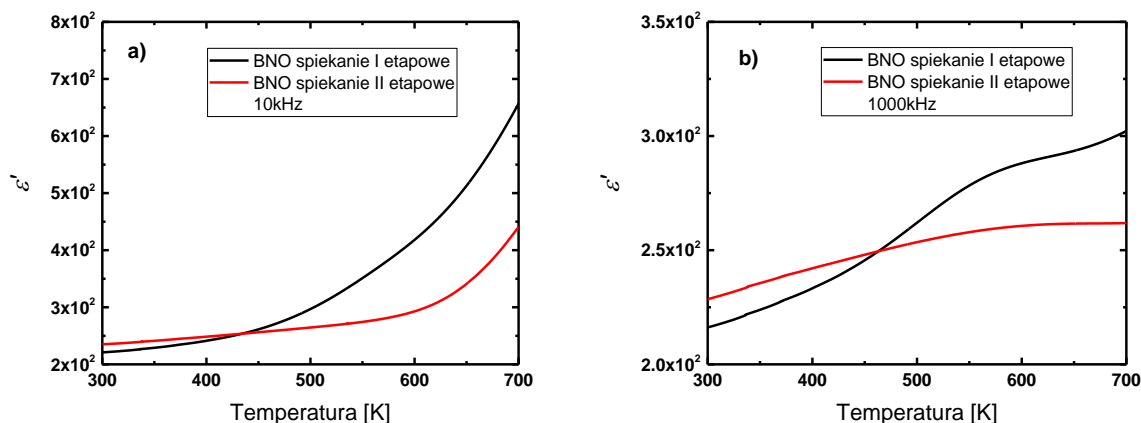
4.2.3 Charakterystyka właściwości dielektrycznych

Badania dielektryczne materiałów $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (BNO) oraz $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$ (BNTW) przeprowadzono wykorzystując metodę, aparaturę oraz warunki pomiarowe opisane w rozdziale 2.3.5. Procedurę przygotowania materiałów do badań przedstawiono w rozdziale poświęconym technologii wytwarzania materiałów (4.1).

W następstwie niezadawalających wyników analizy strukturalnej oraz mikrostrukturalnej materiałów BNO i BNTW, wytworzonych w temperaturze spiekania $T_s = 1323\text{K}$, podjęto decyzję o zamieszczeniu wyników badań dielektrycznych jedynie dla materiałów wytworzonych w $T_s = 1373\text{K}$, zarówno jednoetapową, jak i dwuetapową metodą spiekania. Wyniki opracowano w formie temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej $\varepsilon'(T)$ oraz tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$. Analiza otrzymanych charakterystyk pozwoliła określić wpływ wybranych warunków technologicznych na omawiane właściwości dielektryczne materiałów BNO i BNTW oraz wytypowanie najbardziej optymalnej metody wytwarzania składów pośrednich BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$.

4.2.3.1 Właściwości dielektryczne ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$

W pierwszym kroku przeanalizowano charakterystyki temperaturowe części rzeczywistej przenikalności elektrycznej zmierzone w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$ dla materiałów uzyskanych na drodze I oraz II etapowego spiekania (Rys. 54).



Rys. 54. Charakterystyki temperaturowe części rzeczywistej przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$, zmierzone w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ (a) oraz $f = 1\text{MHz}$ (b), w materiałach ceramicznych BNO spiekanych jednoetapowo oraz dwuetapowo.

Analizując powyższe wykresy należy zauważyć, że w badanym zakresie temperatur w żadnym przypadku nie zaobserwowano wyraźnie zarysowanego maksimum części rzeczywistej przenikalności elektrycznej. Dla wszystkich analizowanych materiałów, w zakresie niższych częstotliwości, widoczna jest natomiast temperatura, w której następuje gwałtowny wzrost ϵ' .

W przypadku spiekania I etapowego wzrost ten zaczyna się w okolicach $T = 450\text{K}$ dla częstotliwości $f = 10\text{kHz}$, podczas gdy dla materiału spiekane II etapowo, w polu o tej samej częstotliwości, wzrost następuje w pobliżu $T = 600\text{K}$ (Rys. 54a). Gwałtowność dyskutowanego wzrostu znacznie słabnie dla wyższych częstotliwości pola pomiarowego – w polu o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ odnotowano jednostajny wzrost wartości ϵ' w całym rozpatrywanym zakresie temperatur. Zbliżone temperatury występowania wzrostu ϵ' dla materiału BNO wytworzonego I etapową metodą CUP+FS uzyskali autorzy pracy [63]. Dla temperatury maksymalnej spiekania $T = 1150\text{K}$ wskazali oni temperaturę rozpoczęcia silnego wzrostu przenikalności elektrycznej w okolicy $T = 450\text{K}$. Taka zbieżność sugeruje brak korelacji pomiędzy temperaturą występowania wzrostu, a temperaturą spiekania omawianego materiału. Następnie, ze względu na znaczne różnice w przebiegach wynikające ze zmiany częstotliwości przyłożonego pola, porównano ilościowo obserwowaną dyspersję częstotliwościową

przenikalności elektrycznej obu diskutowanych materiałów. W tym celu zdefiniowano stopień dyspersji w danej temperaturze (45):

$$\Delta\varepsilon_T = \varepsilon'_{10kHz,T} - \varepsilon'_{1MHz,T} \quad (45)$$

Posługując się powyższą zależnością obliczono stopień dyspersji w temperaturze $T = 300K$, $T = 550K$ oraz $T = 700K$. Uzyskane wartości przedstawiono w Tab. 12. Wyniki wskazują na znaczne zwiększenie stopnia obserwowanej dyspersji wraz ze wzrostem temperatury. Ponadto wykazano, że II etapowa metoda spiekania charakteryzuje się większym stopniem omawianej dyspersji w dolnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego oraz mniejszym w wyższych zakresach temperatur.

Tab. 12. Zestawienie wartości wyliczonego stopnia dyspersji częstotliwościowej $\Delta\varepsilon_T$ dla ceramiki BNO spiekanej I oraz II etapową metodą spiekania.

Ilość etapów spiekania	$\Delta\varepsilon'_{300}$	$\Delta\varepsilon'_{550}$	$\Delta\varepsilon'_{700}$
I	5	74	356
II	7	17	179

Przeanalizowano również wpływ warunków technologicznych na charakterystyki temperaturowe części rzeczywistej przenikalności elektrycznej w temperaturze pokojowej T_R oraz w górnych granicach badanego zakresu temperatur $T = 700K$. Wyniki przedstawiono w Tab. 13, zarówno dla pomiarów w częstotliwości $f = 10kHz$, jak również $f = 1MHz$.

Tab. 13. Zestawienie wartości części rzeczywistej przenikalności elektrycznej uzyskanej w temperaturze pokojowej T_R oraz $T = 700K$, w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10kHz$ oraz $f = 1MHz$, dla materiałów BNO spiekanych I oraz II etapowo.

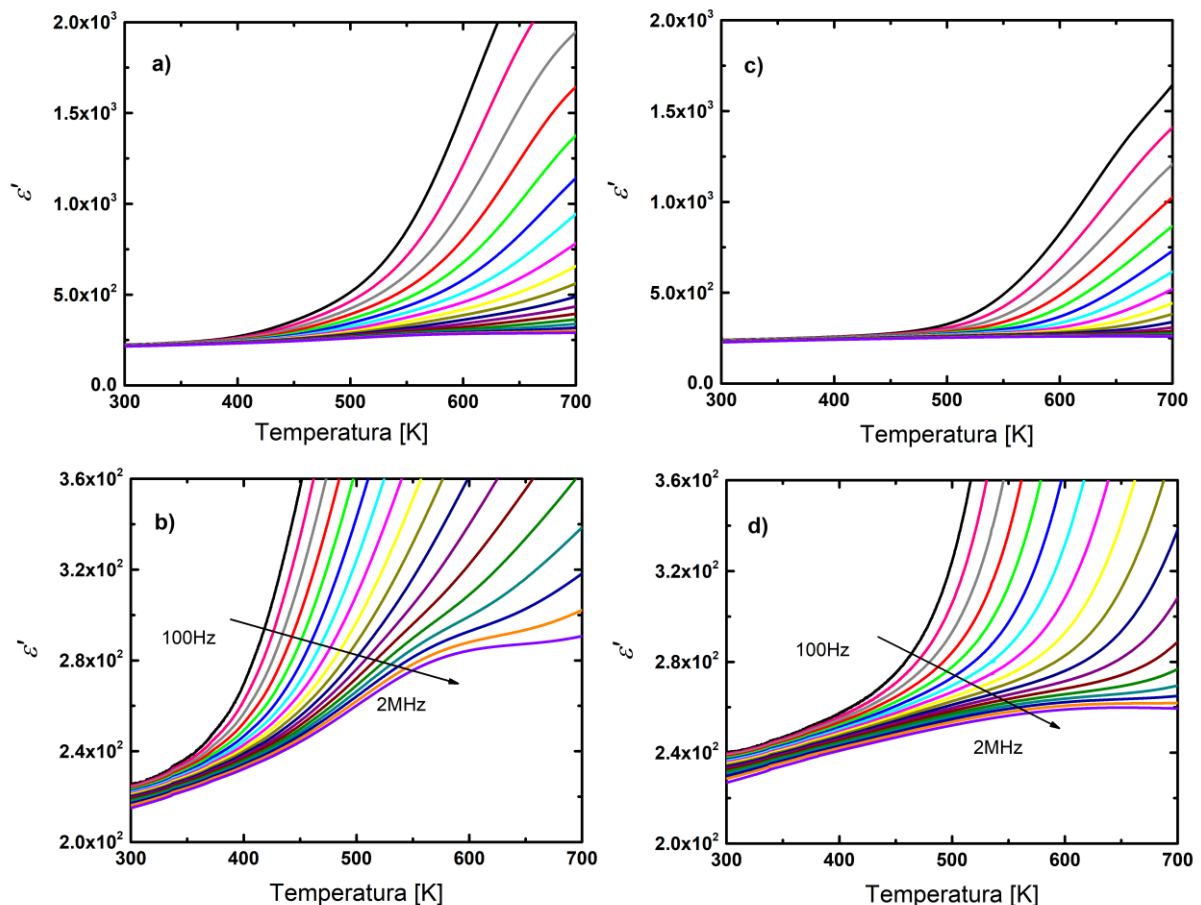
Ilość etapów spiekania	ε'_{T_R} ($f = 10kHz$)	ε'_{T_R} ($f = 1MHz$)	$\varepsilon'_{T=700K}$ ($f = 10kHz$)	$\varepsilon'_{T=700K}$ ($f = 1MHz$)
I	221	216	658	302
II	235	228	441	262

Na podstawie powyższych interpretacji danych wysunięto następujące wnioski:

- Materiały spiekane metodą II etapową charakteryzują się większą wartością części rzeczywistej przenikalności elektrycznej uzyskanej w temperaturze pokojowej, niezależnie od częstotliwości pola pomiarowego.

- Gwałtowny wzrost przenikalności elektrycznej zarejestrowany dla materiałów spiekanych metodą II etapową w polu o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ przesunięty jest w kierunku wyższych temperatur, co ostatecznie skutkuje mniejszymi wartościami uzyskanej ϵ' w górnych granicach badanego zakresu temperatur.
- Uzyskane wartości ϵ' dla pomiarów przeprowadzonych w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ są niższe w całym zakresie badanej temperatury w porównaniu do wyników uzyskanych dla pomiarów przeprowadzonych w polu o częstotliwości 10kHz .

Następnie, w celu dokładnego zinterpretowania wpływu częstotliwości pola pomiarowego, przeprowadzono analizę przebiegów temperaturowych charakterystyk części rzeczywistej przenikalności elektrycznej w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$. Charakterystyki te przedstawiono na Rys. 55, zarówno dla spiekania I etapowego (a-b), jak i II etapowego (c-d). Rysunki b) oraz d) pokazują przebieg krzywych w powiększonej skali.



Rys. 55. Zależność temperaturowa rzeczywistej części przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$, ceramiki BNO spiekanej I (a-b) oraz II etapowo (c-d), zmierzona w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$.

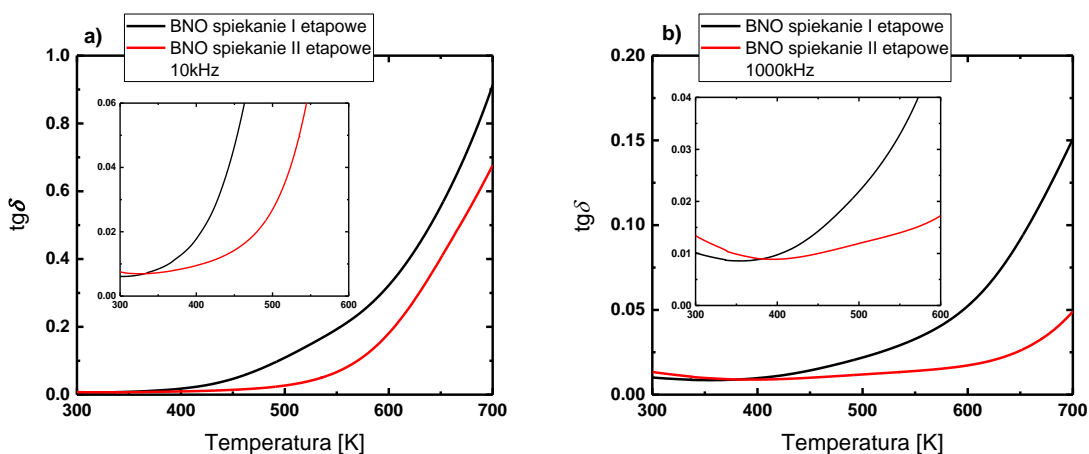
Uzyskane zależności $\varepsilon'(T)$ potwierdzają wszystkie powyższe wnioski. W porównaniu do materiału BNO spiekanego II etapowo, materiał BNO spiekany I etapowo posiada niższe wartości ε' w temperaturze pokojowej, jednocześnie uzyskując znacznie wyższe wartości ε' w wyższych temperaturach, w pełnym zakresie częstotliwości przyłożonego pola pomiarowego. Dyspersja częstotliwościowa widoczna jest w całym temperaturowym zakresie pomiarowym, przy czym w jego dolnych granicach jest najmniejsza i pozostaje na stałym poziomie. Ponadto zauważalne są dwie anomalie polegające na utracie tempa wzrostu $\varepsilon'(T)$ w wyższych temperaturach, objawiające się spłaszczeniem uzyskanych krzywych. Anomalie te występują niezależnie od zastosowanych warunków technologicznych, zmienia się natomiast ich przebieg i temperaturowy zakres występowania.

Pierwsza anomalia charakteryzuje się chwilowym spadkiem tempa wzrostu rozpoczynającym się w temperaturze $T = 650\text{K}$ dla częstotliwości $f = 100\text{Hz}$ i przesuwa się ku wyższym temperaturom wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego. Anomalia zanika w przypadku wyższych częstotliwości, a jej nasilenie jest większe dla materiałów spiekanych metodą I etapową. Taka monotoniczność uzyskanych krzywych, w tym samym zakresie temperatur, dla materiałów BNO wytworzonych metodą CUP+FS, została również zaobserwowana przez autorów pracy [78]. Dla częstotliwości pola pomiarowego $f = 1\text{kHz}$ oraz $f = 10\text{kHz}$ badana zależność charakteryzowała się spadkiem tempa wzrostu w temperaturze $T = 650\text{K}$. Ponowny wzrost został zaobserwowany w temperaturze $T = 700\text{K}$ dla $f = 1\text{kHz}$ oraz $T = 730\text{K}$ dla $f = 10\text{kHz}$, a uzyskane krzywe charakteryzowały się monotonicznością rosnącą w przypadku niższej częstotliwości oraz monotonicznością niemalejącą w przypadku wyższej częstotliwości. Autorzy zasugerowali, że za anomalię tę odpowiada uporządkowanie związane z polaryzacją jonową, zakłócone w wyższych temperaturach przez aktywację transportu jonów. Analiza ta potwierdza zaobserwowaną w niniejszej pracy zależność między przebiegami omawianego wzrostu a częstotliwością przyłożonego pola.

Druga anomalia występuje tylko w polu pomiarowym o wysokiej częstotliwości i wykazuje większą zależność od wybranych warunków technologicznych, zarówno w zakresie jej nasilenia, jak również temperaturowego obszaru jej występowania. W materiałach spiekanych I etapowo, w temperaturze ok. $T = 580\text{K}$, występuje spadek tempa wzrostu i charakterystyczne spłaszczenie krzywych dla trzech najwyższych częstotliwości. W przypadku materiałów spiekanych metodą II etapową, anomalia ta obserwowana jest po osiągnięciu temperatury $T = 649\text{K}$ i obejmuje większy zakres częstotliwości (od $f = 100\text{kHz}$). Co więcej, po osiągnięciu tej temperatury, w przypadku najwyższych częstotliwości, odnotowano jednostajny spadek przenikalności elektrycznej. Podobny efekt wykazano w pracy [67] (Rys. 11), dla materiału

BNO wytworzonego metodą CUP+FS w temperaturze spiekania $T_s = 1100\text{K}$, podczas pomiarów w polu pomiarowym o wysokiej częstotliwości $f = 10\text{MHz}$. Spadek tempa wzrostu i charakterystyczne spłaszczenie uzyskanej krzywej w opisanych warunkach wykazano w temperaturze $T = 573\text{K}$. Przytoczone dane sugerują, że występowanie tego zjawiska jest w głównej mierze zależne od częstotliwości pola pomiarowego.

Kolejnym krokiem było przeprowadzenie analizy charakterystyk temperaturowych tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(T)$. Analogicznie, jak w przypadku wyznaczania temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej, pomiarów dokonano w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$. Na Rys. 56 przedstawiono omawiane charakterystyki dla obu metod spiekania. Rysunki wewnętrzne (wstawki) pokazują przebieg krzywych w powiększonej skali.



Rys. 56. Charakterystyki temperaturowe tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(T)$, zmierzone w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ (a) oraz $f = 1\text{MHz}$ (b), w materiałach ceramicznych BNO spiekanych jednoetapowo oraz dwuetapowo.

W przypadku przedstawionych temperaturowych charakterystyk zauważalny jest zakres temperatury, w którym rozpoczyna się wzrost tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$. Dodatkowo stwierdzono, że tempo tego wzrostu nasila się wraz ze wzrostem temperatury. Dla materiału BNO spiekanego metodą I etapową, zmierzonego w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$, pierwszy wzrost następuje w temperaturze $T = 400\text{K}$, a jego nasilenie znacznie zwiększa się po przekroczeniu temperatury $T = 600\text{K}$. W przypadku II etapowej metody spiekania, zakres rozpoczęcia wzrostu przesuwa się nieznacznie w kierunku wyższych temperatur $T = (500 - 600)\text{K}$. Z kolei w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ można obserwować znaczące przesunięcie omawianego zakresu w przypadku II etapowej metody spiekania, $T = (650 - 700)\text{K}$. Tak jak w przypadku analizy wzrostu $\varepsilon'(T)$, również przy analizie $\text{tg}\delta(T)$ można zasugerować brak korelacji między temperaturowym występowaniem wzrostu

a temperaturą spiekania materiału BNO. Autorzy pracy [63] uzyskali bowiem te same wartości dla materiału BNO wytwarzanego metodą CUP+FS, w temperaturze spiekania $T_s = 1150\text{K}$.

Przeanalizowano również wpływ warunków technologicznych na charakterystyki $\text{tg}\delta(T)$ w temperaturze pokojowej (T_R) oraz w górnych granicach badanego zakresu temperatur ($T = 700\text{K}$). Wyniki przedstawiono w Tab. 14 zarówno dla pomiarów w częstotliwości $f = 10\text{kHz}$, jak również $f = 1\text{MHz}$.

Tab. 14. Zestawienie wartości tangensa kąta strat $\text{tg}\delta$ uzyskanego w temperaturze pokojowej T_R oraz $T = 700\text{K}$, w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$, dla materiałów BNO spiekanych I oraz II etapową metodą spiekania.

Ilość etapów spiekania	$\text{tg}\delta_{T_R}$ ($f = 10\text{kHz}$)	$\text{tg}\delta_{T_R}$ ($f = 1\text{MHz}$)	$\text{tg}\delta_{T=700\text{K}}$ ($f = 10\text{kHz}$)	$\text{tg}\delta_{T=700\text{K}}$ ($f = 1\text{MHz}$)
I	0,0061	0,0101	0,9153	0,1511
II	0,0076	0,0135	0,6783	0,0492

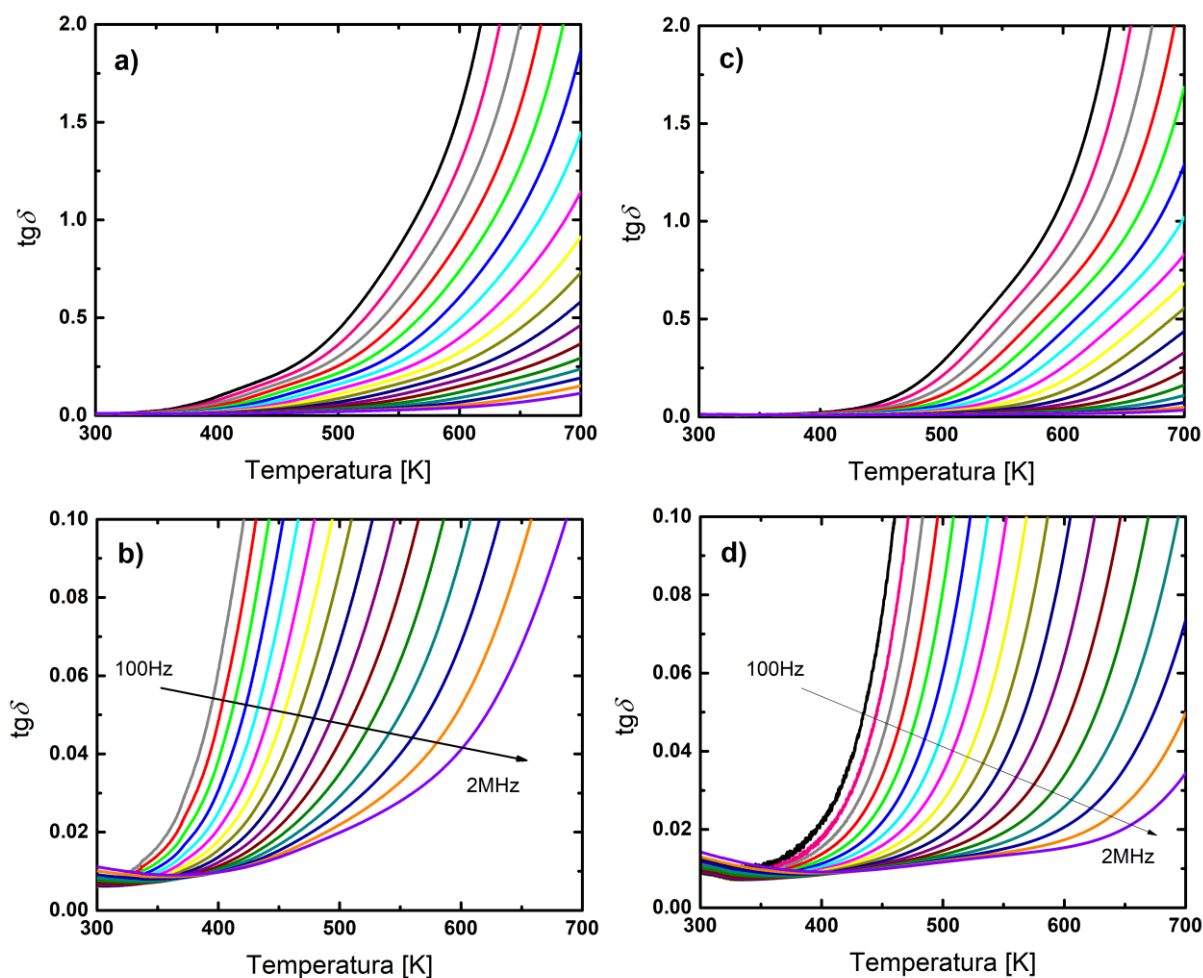
W wyniku szczegółowej analizy uzyskanych danych ustalono następujące wnioski:

- Materiały spiekane metodą II etapową charakteryzują się większą wartością tangensa kąta strat $\text{tg}\delta$ uzyskanego w temperaturze pokojowej, niezależnie od częstotliwości pola pomiarowego.
- W temperaturze bliskiej temperatury pokojowej występuje anomalia, polegająca na spadku wartości $\text{tg}\delta$ od T_R aż do uzyskania lokalnego minimum, a następnie ponownym wzroście jego wartości. Efekt ten jest lepiej widoczny w przypadku materiałów spiekanych metodą II etapową, dla pomiarów w polu o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ i zostanie szerzej opisany w następnej części opracowywania wyników.
- Temperatura, w której następuje wzrost $\text{tg}\delta$ jest zależna od ilości etapów spiekania. Materiały BNO spiekane I etapowo wykazują omawiany wzrost w niższych zakresach temperaturowych.
- Przebieg gwałtownego wzrostu $\text{tg}\delta(T)$ jest mniej zależny od częstotliwości przyłożonego pola w przypadku materiałów BNO spiekanych I etapowo. W przypadku materiałów BNO spiekanych II etapowo, wyższa częstotliwość przyłożonego pola skutkuje większym przesunięciem zakresu występowania omawianego wzrostu w kierunku wyższych temperatur.
- Uzyskana wartość $\text{tg}\delta$, w górnych granicach badanego zakresu mierzonych temperatur, jest silnie zależna od wybranej metody spiekania. Wyższe wartości $\text{tg}\delta$ uzyskano dla

materiałów BNO spiekanych I etapowo, zarówno dla badań przeprowadzonych w polu o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$, jak i $f = 1\text{MHz}$.

- Uzyskane wartości $\text{tg}\delta$ w całym badanym zakresie temperaturowym są silnie zależne od częstotliwości przyłożonego pola pomiarowego. W temperaturze pokojowej, nieznacznie większe wartości $\text{tg}\delta$ uzyskują materiały badane w polu o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$. Z kolei wartości $\text{tg}\delta$ w wyższych zakresach temperatury są znacznie większe w przypadku materiałów badanych w polu o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$.

W celu dokładnego zinterpretowania wpływu częstotliwości przyłożonego pola elektrycznego oraz w celu sprawdzenia, czy przytoczona wcześniej anomalia charakteryzuje się silną dyspersją częstotliwościową, przeprowadzono analizę przebiegów temperaturowych charakterystyk tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$ w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$. Charakterystyki te przedstawiono na Rys. 57, zarówno dla spiekania I etapowego, jak i II etapowego. Rysunki b) i d) prezentują przebieg krzywych w powiększonej skali.



Rys. 57. Zależność temperaturowa tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$ ceramiki BNO spiekanej I (a-b) oraz II etapowo (c-d), zmierzona w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$.

Dyspersja częstotliwościowa, podobnie jak w przypadku przebiegów $\varepsilon'(T)$ omawianego materiału, występuje w całym temperaturowym zakresie pomiarowym. Jednocześnie zaobserwowano dobrze widoczną anomalię w niskich granicach tego zakresu. Anomalia ta charakteryzuje się początkowym spadkiem wartości $\text{tg}\delta$ od temperatury pokojowej aż do uzyskania dobrze zarysowanego minimum $\text{tg}\delta_{\min}$ i, jak się wcześniej spodziewano, występuje dla pomiarów wykonanych w wysokich częstotliwościach, w zakresie od $f = 56\text{kHz}$ do $f = 2\text{MHz}$. Nasilenie dyspersji we wspomnianym zakresie temperaturowym wykazuje zależność od metody wytwarzania materiału BNO. W celu dokładnego określenia tej zależności zdefiniowano następujące wielkości:

- stopień dyspersji temperatury T_{\min} (46):

$$\Delta T_{\min} = |T_{\min}(\text{dla } f_{\max}) - T_{\min}(\text{dla } f_{\min})| \quad (46)$$

- stopień dyspersji tangensa kąta strat $\text{tg}\delta_{\min}$ (47):

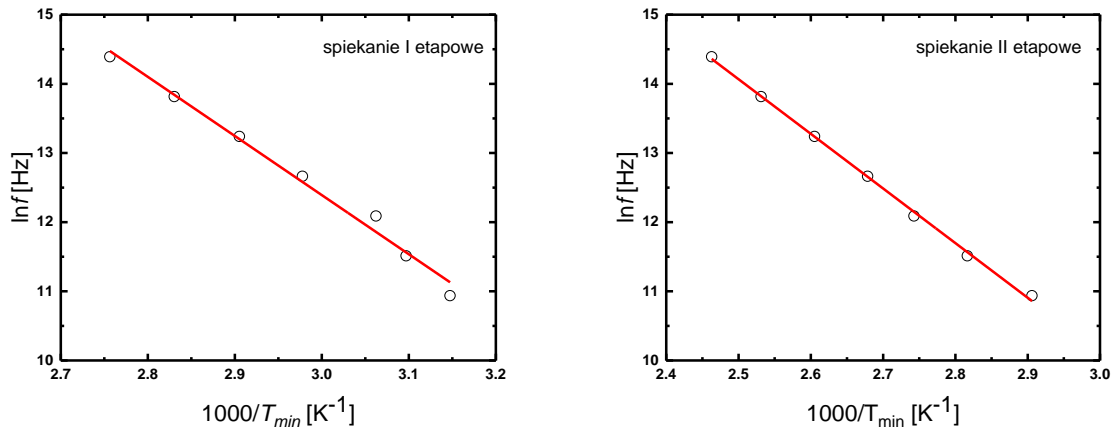
$$\Delta \text{tg}\delta_{\min} = |\text{tg}\delta_{\min}(\text{dla } f_{\max}) - \text{tg}\delta_{\min}(\text{dla } f_{\min})| \quad (47)$$

Stopień dyspersji liczonej wielkości jest więc definiowany jako różnica pomiędzy wartością minimalną tej wielkości uzyskaną dla pola pomiarowego o maksymalnej częstotliwości, a wartością minimalną tej wielkości uzyskaną dla pola pomiarowego o minimalnej częstotliwości. Wyliczone wartości zestawiono w Tab. 15. Dla analizowanego zakresu częstotliwościowego można wywnioskować, że omawiana dyspersja temperaturowa ΔT_{\min} jest znaczniejsza w przypadku materiałów spiekanych metodą II etapową. Z drugiej strony, dyspersja tangensa kąta strat $\Delta \text{tg}\delta_{\min}$ jest nieznacznie większa w przypadku materiałów spiekanych metodą I etapową.

Tab. 15. Zestawienie wartości wyliczonego stopnia dyspersji temperatury T_{\min} oraz tangensa kąta strat $\text{tg}\delta_{\min}$ dla ceramiki BNO spiekanej I oraz II etapowo.

Ilość etapów spiekania	ΔT_{\min} [K]	$\Delta \text{tg}\delta_{\min}$
I	45	0,0025
II	62	0,0017

Dalsza analiza anomalii wykazała, że temperatura występowania lokalnego minimum $\text{tg}\delta_{\min}$ jest silnie zależna od częstotliwości, a wykresy zależności logarytmu naturalnego z częstotliwości pola pomiarowego w funkcji odwrotności temperatury $1000/T_{\min}$ [K^{-1}] mają charakter liniowy, co przedstawiono na Rys. 58.



Rys. 58. Logarytm naturalny częstotliwości pomiarowej $\ln f$ w funkcji odwrotności temperatur bezwzględnych $1000/T_{min}$ (K^{-1}), przy których występują minima na krzywych $\text{tg}\delta(T)$, dla ceramiki BNO spiekanej I oraz II etapową metodą spiekania.

Taka zależność wskazuje, że procesy zachodzące w materiale, w badanym zakresie temperatur, mają charakter aktywacyjny i mogą być opisane matematycznie poprzez zależność Arrheniusa (48):

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_{min}}\right) \quad (48)$$

gdzie:

f – częstotliwość pola pomiarowego [Hz],

f_0 – współczynnik przedeksponencjalny,

E_a – energia aktywacji procesu [eV],

k – stała Boltzman'a [eV/k],

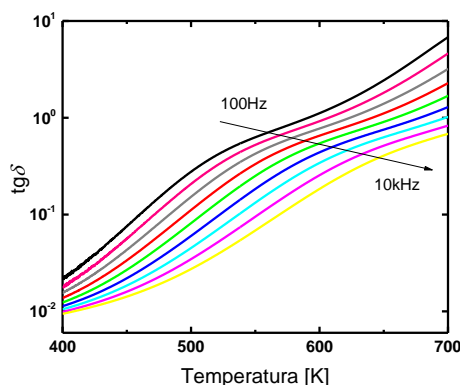
T_{min} – temperatura, w której występuje minimum $\text{tg}\delta_{min}(T)$.

Logarytm naturalny częstotliwości pomiarowej $\ln f$ jest więc określony zależnością (49):

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T_{min}} \quad (49)$$

Regresja liniowa pozwala na uzyskanie tangensów kąta nachylenia prostych $\ln f\left(\frac{1}{T_{min}}\right)$, które są proporcjonalne do energii aktywacji E_a procesu zachodzącego w materiale w pomiarowym zakresie temperatur. E_a może przyjąć różną postać w zależności od typu defektów odpowiedzialnych za proces generacji i transportu nośników [181]. Dopasowanie danych eksperymentalnych (czerwona prosta na wykresach – Rys. 58) do zależności Arrheniusa (48) pozwoliło określić wartości E_a . Wyliczona energia aktywacji dla ceramiki BNO spiekanej metodą I etapową (dla zakresu temperatur $T = 318K - 363K$) wyniosła $E_a = 0,74eV$, a dla ceramiki BNO spiekanej metodą II etapową (dla zakresu temperatur $T = 344K - 406K$) wyniosła $E_a = 0,68eV$.

Biorąc również pod uwagę występującą dla pomiarów w polu o niskiej częstotliwości (w zakresie temperaturowym od $T = 650\text{K}$), anomalię na charakterystykach temperaturowych $\varepsilon'(T)$, sprawdzono, czy odpowiada jej analogiczny przebieg na charakterystykach temperaturowych $\text{tg}\delta(T)$. Zauważono, że występujący efekt gwałtownego wzrostu $\text{tg}\delta$, opisany wcześniej, ulega spowolnieniu po przekroczeniu pewnego zakresu temperatury (od $T = 500\text{K}$ dla częstotliwości $f = 100\text{Hz}$), a później ponownie wzrasta. Dla lepszego zobrazowania występującego efektu, na Rys. 59 zamieszczono charakterystykę temperaturową $\text{tg}\delta(T)$ dla materiałów BNO spiekanych metodą II etapową w skali logarytmicznej. Zbliżony przebieg, lecz mniej nasilony, występuje w materiałach spiekanych metodą I etapową.



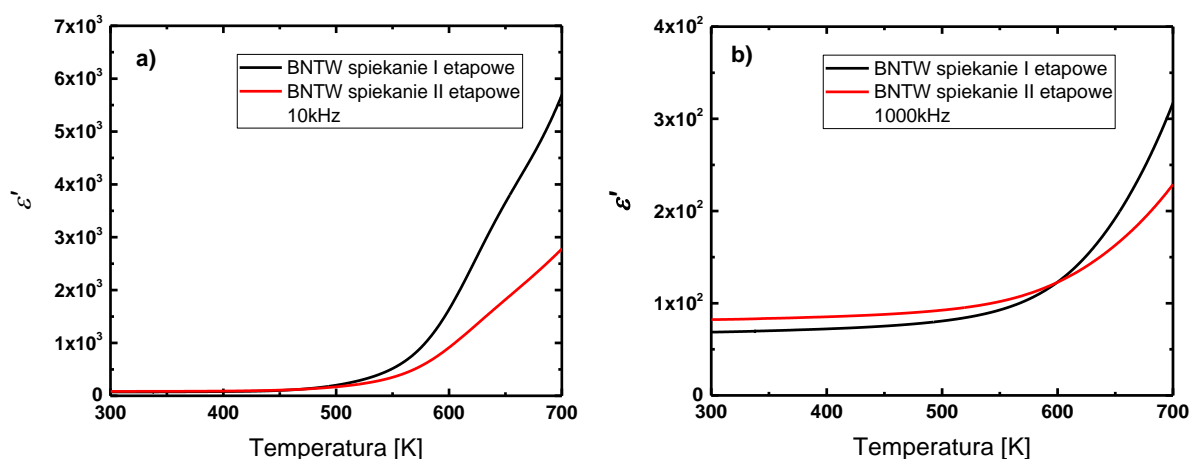
Rys. 59. Zależność temperaturowa tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$ ceramiki BNO spiekanej II etapowo, zmierzona w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 10\text{kHz}$, przedstawiona w skali logarytmicznej.

Widoczna anomalia charakteryzuje się słabym nasileniem, więc nie posiada dobrze zarysowanego maksimum lokalnego $\text{tg}\delta$, a co za tym idzie, nie ma możliwości wyliczenia stopnia dyspersji ΔT_{\min} i $\Delta \text{tg}\delta_{\min}$, jak również sprawdzenia, czy efekt ma charakter aktywacyjny. W przypadku BNO, dostępna literatura nie odnosi się bezpośrednio do omawianej anomalii, jednakże wskazując na źródła analizujące podobne przebiegi dla innych materiałów o mieszanej strukturze warstwowej $m = 1,5$ [88, 89], można przypuszczać, że zjawisko jest powiązane z omawianą anomalią na charakterystykach $\varepsilon'(T)$, za którą odpowiada opisane wcześniej uporządkowanie związane z polaryzacją jonową. Po pierwsze, przytoczona literatura potwierdza przesunięcie omawianego efektu w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości. Po drugie, wskazuje na przesunięcie temperaturowego zakresu występowania anomalii na charakterystykach $\text{tg}\delta(T)$, w kierunku niższych temperatur, w porównaniu do odpowiadającemu mu zakresowi występowania anomalii na charakterystykach $\varepsilon'(T)$, co pokrywa się z uzyskanymi wynikami w niniejszej pracy. Przesunięcie to wynosi $T = 150\text{K}$ dla analizowanej ceramiki. Biorąc pod uwagę powyższe, należy spodziewać się podobnej anomalii w przypadku materiału BNTW.

4.2.3.2 Właściwości dielektryczne ceramiki $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$

Analogicznie do badań przeprowadzonych dla materiału bazowego BNO, analizę właściwości dielektrycznych materiałów BNTW przeprowadzono dla składów spiekanych w $T_s = 1373\text{K}$, metodą spiekania I oraz II etapowego.

W pierwszym kroku opracowania wyników przeprowadzono analizę charakterystyk temperaturowych części rzeczywistej przenikalności elektrycznej zmierzonych w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$. Na Rys. 60 przedstawiono omawiane charakterystyki dla obu metod spiekania.



Rys. 60. Charakterystyki temperaturowe części rzeczywistej przenikalności elektrycznej, zmierzone w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ (a) oraz $f = 1\text{MHz}$ (b), w materiałach ceramicznych BNTW spiekanych jednoetapowo oraz dwuetapowo.

Analizując powyższe wykresy należy zauważyć, że w badanym zakresie temperatur, tak samo jak to miało miejsce w przypadku materiałów bazowych BNO, nie zaobserwowano wyraźnie zarysowanego maksimum części rzeczywistej przenikalności elektrycznej. Co więcej, również w przypadku materiałów BNTW widoczna jest temperatura, w której następuje gwałtowny wzrost przenikalności elektrycznej. Jednakże w przypadku tego materiału na prezentowanych charakterystykach można wyróżnić dwa obszary dla obu dyskutowanych częstotliwości pola pomiarowego. Pierwszy z nich to obszar niewielkiego wzrostu przenikalności elektrycznej mający swój początek w temperaturze pokojowej. Po nim następuje obszar gwałtownego wzrostu przenikalności elektrycznej. Temperatura graniczna obu obszarów jest silnie zależna od częstotliwości. I tak dla częstotliwości pola pomiarowego $f = 10\text{kHz}$ gwałtowny wzrost wartości ϵ' ma miejsce w temperaturze $T = 500\text{K}$, podczas gdy dla częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ wzrost jest obserwowany począwszy od temperatury $T = 600\text{K}$. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wartości wymienionych temperatur nie zależą od warunków technologicznych. Warunki technologiczne mają natomiast wpływ na tempo omawianego

wzrostu. W przypadku ceramiki uzyskanej metodą I etapową obserwowana jest większa szybkość wzrostu wartości przenikalności elektrycznej wraz z liniowo zmieniającą się temperaturą, co skutkuje wyższymi wartościami $\varepsilon'(T)$ w górnym zakresie mierzonych temperatur.

Należy zauważyć, że dla pola o niższej częstotliwości, materiały BNTW spiekane I etapowo charakteryzują się przesunięciem temperaturowego zakresu występowania wzrostu ε' w kierunku wyższych temperatur, w porównaniu do materiałów bazowych BNO wytwarzanych w tych samych warunkach technologicznych. Co więcej, autorzy pracy [63] zarejestrowali podobne przesunięcie porównując materiały BNO oraz BNTW wytworzone tą samą metodą, ale w różnych temperaturach spiekania, odpowiednio $T_s = 1423\text{K}$ oraz $T_s = 1323\text{K}$. Odwrotną zależność dla pomiarów o niższej częstotliwości można zauważyć w przypadku metody II etapowej, gdzie wzrost $\varepsilon'(T)$ zarejestrowany dla materiału BNO rozpoczyna się w okolicach $T = 600\text{K}$. Na podstawie powyższej analizy stwierdzono, że na przesunięcie temperaturowego zakresu występowania wzrostu ε' , obserwowane w BNO oraz BNTW, wpływa zarówno wprowadzenie do materiału domieszek tytanu i wolframu, jak również dobór warunków technologicznych.

Ilościowe porównanie obserwowanej dyspersji częstotliwościowej przedstawiono w postaci stopnia dyspersji w danej temperaturze $\Delta\varepsilon_T$ (Tab. 16) w zakresie częstotliwości od $f = 10\text{kHz}$ do $f = 1\text{MHz}$. Obliczeń dokonano na podstawie wzoru przytoczonego podczas analizy BNO (45). Obserwowana dyspersja częstotliwościowa wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i charakteryzuje się większym nasileniem w materiałach spiekanych metodą I etapową. Uzyskane wartości są również znacznie większe od tych uzyskanych dla materiału BNO (Tab. 12).

Tab. 16. Zestawienie wartości wyliczonego stopnia dyspersji częstotliwościowej $\Delta\varepsilon_T$ dla ceramiki BNTW spiekanej I oraz II etapową metodą spiekania.

Ilość etapów spiekania	$\Delta\varepsilon'_{300}$	$\Delta\varepsilon'_{550}$	$\Delta\varepsilon'_{700}$
I	5	422	5371
II	2	249	2556

Następnie sprawdzono, czy wpływ warunków technologicznych na charakterystyki temperaturowe części rzeczywistej przenikalności elektrycznej w temperaturze pokojowej T_R oraz w górnych granicach badanego zakresu temperatur ($T = 700\text{K}$) pokrywa się z wnioskami

uzyskanymi dla materiału bazowego BNO. Wyniki przedstawiono w Tab. 17, zarówno dla pomiarów w częstotliwości $f = 10\text{kHz}$, jak również $f = 1\text{MHz}$.

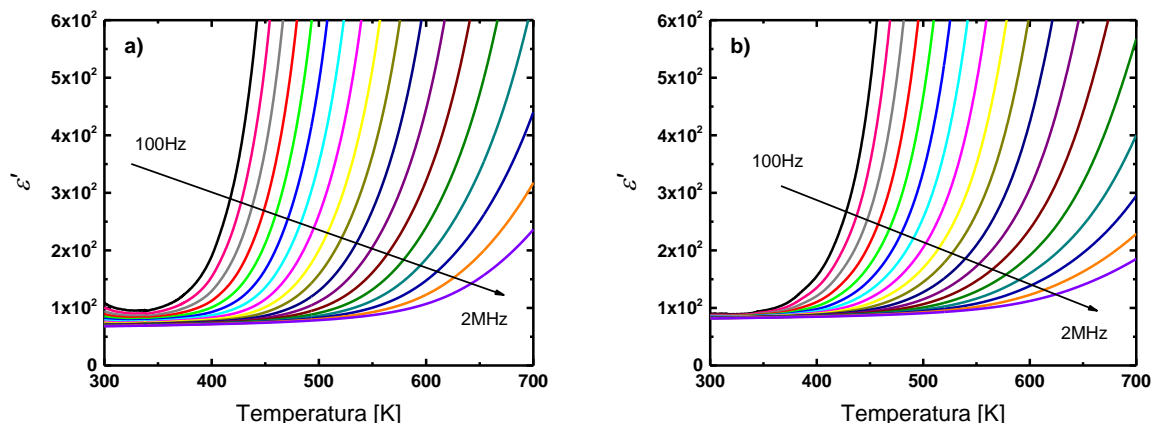
Tab. 17. Zestawienie wartości części rzeczywistej przenikalności elektrycznej uzyskanej w temperaturze pokojowej T_R oraz $T = 700\text{K}$, w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$, dla materiałów BNTW spiekanych I oraz II etapowo.

Ilość etapów spiekania	ε'_{T_R} ($f = 10\text{kHz}$)	ε'_{T_R} ($f = 1\text{MHz}$)	$\varepsilon'_{T=700\text{K}}$ ($f = 10\text{kHz}$)	$\varepsilon'_{T=700\text{K}}$ ($f = 1\text{MHz}$)
I	74	69	5689	318
II	84	82	2785	229

Interpretując powyższe dane oraz porównując je z wynikami otrzymanymi dla materiału bazowego (Rys. 54, Tab. 13), można sformułować następujące wnioski:

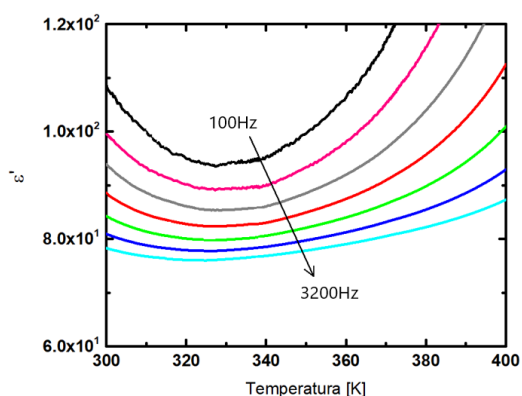
- Porównując obie metody technologiczne należy zauważyć, że tak samo jak w przypadku materiału bazowego BNO, największe wartości przenikalności elektrycznej ε' w temperaturze pokojowej uzyskano podczas spiekania II etapowego, niezależnie od częstotliwości pola pomiarowego. Z kolei największe wartości w górnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego uzyskano dla materiałów wytwarzanych metodą I etapową.
- Wartości ε' uzyskane dla materiałów BNTW w temperaturze pokojowej są kilkakrotnie mniejsze od tych uzyskanych dla materiałów BNO. Z kolei tempo wzrostu wartości ε' w materiałach BNTW jest wielokrotnie większe, co skutkuje dużo większymi wartościami przenikalności elektrycznej ε' uzyskanymi w górnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego dla obu częstotliwości i warunków technologicznych. Tą samą zależność zaobserwowali autorzy pracy [63], badając właściwości dielektryczne materiałów BNO i BNTW wytworzonych metodą CUF+FS.
- W przeciwieństwie do materiału bazowego BNO, w którym temperaturowy zakres występowania wzrostu ε' wykazywał silną zależność od wybranej metody spiekania, w materiałach BNTW zależność ta jest marginalna.
- Tak samo jak w przypadku materiału bazowego BNO, materiały BNTW charakteryzują się mniejszą wartością ε' dla pomiarów przeprowadzonych w polu pomiarowym o większej częstotliwości ($f = 1\text{MHz}$), w całym zakresie badanej temperatury. Różnica ta jest jednak minimalna w dolnych granicach zakresu pomiarowego.

Przeanalizowano również przebiegi temperaturowych charakterystyk części rzeczywistej przenikalności elektrycznej w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$. Charakterystyki te przedstawiono na Rys. 61.



Rys. 61. Zależność temperaturowa rzeczywistej części przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$, ceramiki BNTW spiekanej I (a) oraz II etapowo (b), zmierzona w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$.

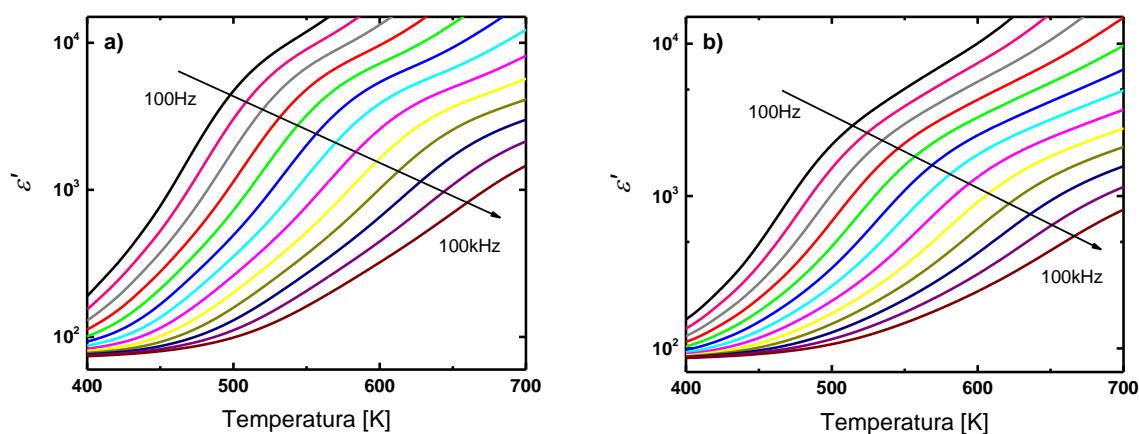
Przeprowadzona analiza potwierdza wnioski wysunięte we wcześniejszych etapach badania. Podobnie jak w przypadku materiału bazowego BNO, widoczna dyspersja częstotliwościowa przebiega w całym temperaturowym zakresie pomiarowym, bez dobrze zarysowanego maksimum, przy czym w jego dolnych granicach jest najmniejsza. Dobrze widoczne jest również przesunięcie temperaturowego zakresu rozpoczęcia wzrostu ϵ' wraz ze wzrostem częstotliwości dla wszystkich badanych związków. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że na prezentowanych temperaturowych charakterystykach przenikalności elektrycznej uzyskanych dla ceramiki BNTW spiekanych metodą I etapową występuje dobrze zarysowane minimum w okolicach temperatury $T = 330\text{K}$ (Rys. 62).



Rys. 62. Zależność temperaturowa rzeczywistej części przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$, ceramiki BNTW spiekanej I etapowo, zmierzona w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 3200\text{Hz}$.

To globalne ekstremum ujawnia się tylko w przypadku charakterystyk zarejestrowanych w polach pomiarowych o niskich częstotliwościach, w zakresie $f = (100\text{Hz} - 3200\text{Hz})$. Minimum to charakteryzuje się dyspersją częstotliwościową, natomiast temperatura jego występowania pozostaje niezależna od częstotliwości pola pomiarowego. Analogicznej anomalii nie zaobserwowano w przypadku materiałów BNTW spiekanych metodą II etapową oraz w materiale bazowym BNO.

Zgodnie z wcześniejszym opisem, w przypadku materiałów BNO widoczne są dwie anomalie na wykresach $\varepsilon'(T)$. W przypadku materiałów BNTW zaobserwowano jedynie anomalię związaną z pomiarami przeprowadzonymi w niższych częstotliwościach. W celu jej lepszego zobrazowania zamieszczono charakterystyki temperaturowe $\varepsilon'(T)$ w skali logarytmicznej, dla pomiarów w polu o częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 100\text{kHz}$ (Rys. 63).

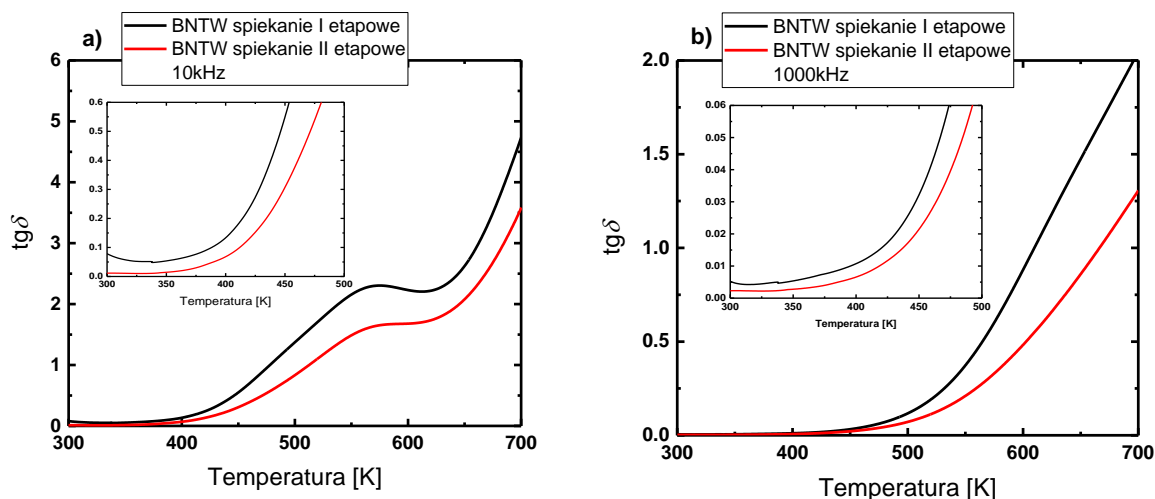


Rys. 63. Zależność temperaturowa części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ε' , ceramiki BNTW spiekanej I (a) oraz II etapowo (b), w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 100\text{kHz}$, przedstawiona w skali logarytmicznej.

Widoczna na wykresach anomalia charakteryzuje się chwilowym spadkiem tempa wzrostu, rozpoczynającym się w temperaturze w okolicach $T = 500\text{K}$ dla częstotliwości $f = 100\text{Hz}$ oraz przesunięciem jej występowania w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości, aż do temperatury w okolicach $T = 700\text{K}$ dla częstotliwości $f = 100\text{kHz}$. Widoczne są nieznaczne przesunięcia na osi temperatury w zależności od warunków technologicznych, natomiast na przebiegach BNTW wytworzonego metodą II etapową można obserwować mniejsze wartości ε' w obszarze przegięcia dla całego pomiarowego zakresu częstotliwości. Dla porównania, materiał BNO charakteryzował się temperaturowym zakresem występowania anomalii od $T = 650\text{K}$ dla częstotliwości $f = 100\text{Hz}$, pomimo faktu, że jego początkowy wzrost $\varepsilon'(T)$ przebiegał w niższych temperaturach. Anomalia ta jest dobrze znana

w literaturze ceramiki M-BLPO i została szerzej opisana w rozdziale 2.2.4. części teoretycznej (Rys. 18). Uzyskane w pracach [85, 88] temperaturowe zakresy występowania anomalii są zbliżone do tych uzyskanych w niniejszej analizie i mieszczą się w granicach od $T = 470\text{K}$ dla $f = 100\text{Hz}$ do $T = 670\text{K}$ dla $f = 100\text{kHz}$ [85], oraz $T = 450\text{K}$ dla $f = 100\text{Hz}$ [88]. Jak zasugerowano wcześniej, niewielkie przesunięcia są związane z różnymi warunkami technologicznymi dobranymi do wytworzenia materiałów. Według literatury skupiającej się nad tym zagadnieniem [85, 86, 88, 89, 93, 182], omawiana anomalia jest ściśle związana z relaksacją wakansów tlenowych, a co za tym idzie, z wysoką przewodnością jonową materiałów BNTW w wysokich temperaturach. Jak opisano w części teoretycznej, wakanse tlenowe to dominujące defekty w strukturze warstwowej typu Aurivilliusa, pełniące kluczową rolę w kształtowaniu ich właściwości elektrycznych oraz ferroelektrycznych. Co więcej, według przytoczonej literatury, nieodzownym elementem występowania omawianej anomalii jest występowanie lokalnego maksimum kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$, o charakterze aktywacyjnym, w zakresie temperatur przesuniętym w kierunku niższych wartości.

W celu potwierdzenia tej zależności, w kolejnym kroku przeprowadzono analizę charakterystyk temperaturowych tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(T)$. Analogicznie, opracowanie rozpoczęto od analizy pomiarów w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$. Na Rys. 64 przedstawiono omawiane charakterystyki. Rysunek wewnętrzny (wstawka) prezentuje przebieg krzywych w powiększonej skali.



Rys. 64. Charakterystyki temperaturowe tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(T)$, zmierzone w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ (a) oraz $f = 1\text{MHz}$ (b), w materiałach ceramicznych BNTW spiekanych jednoetapowo oraz dwuetapowo.

Podobnie jak w przypadku materiału bazowego BNO, zauważalna jest temperatura, w której następuje gwałtowny wzrost tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$. Obserwowany temperaturowy

zakres rozpoczęcia wzrostu w materiałach BNTW jest jednak bardziej dynamiczny i wyraźnie przesunięty w kierunku niższych temperatur, niezależnie od częstotliwości i warunków technologicznych. Podobne zależności wykazano w pracy [63]. Dla pomiarów wykonanych w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$, wzrost następuje w zakresie temperatur od $T = 400\text{K}$ do $T = 450\text{K}$, zarówno dla materiałów spiekanych metodą I etapową, jak również dla tych spiekanych metodą II etapową. Należy jednak zauważyć, że tak samo jak dla charakterystyk $\varepsilon'(T)$, obserwowane tempo wzrostu jest mniejsze w przypadku metody II etapowej. Omawiany wzrost jest stabilny aż do osiągnięcia temperatury w zakresie $T = 550\text{K} - 570\text{K}$, gdzie widoczna jest anomalia, objawiająca się dobrze zarysowanym maksimum lokalnym $\text{tg}\delta_{max}$ poprzedzającym chwilowy spadek $\text{tg}\delta$. Efekt ten najprawdopodobniej jest związany z anomalią zarejestrowaną i opisaną podczas analizy charakterystyk temperaturowych $\varepsilon'(T)$. W celu jego lepszego zrozumienia przeprowadzono badania charakterystyk temperaturowych $\text{tg}\delta(T)$ dla kilku częstotliwości pola pomiarowego wybranych z zakresu $f = (100\text{Hz} - 2\text{MHz})$, a ich analizę przedstawiono w dalszym etapie tego podrozdziału. Z kolei w przypadku badań wykonanych w polu o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$, omawiane temperaturowe występowanie wzrostu strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(T)$ przesuwa się ku wyższym temperaturom i następuje w zakresie $T = (450 - 500)\text{K}$. Obserwowany wzrost wartości $\text{tg}\delta(T)$ jest jednostajny i nie wykazuje widocznych anomalii, co koreluje z ich brakiem na wcześniej analizowanych wykresach $\varepsilon'(T)$ zarejestrowanych w polach pomiarowych o wysokich częstotliwościach. Anomalie są więc charakterystyczne dla zależności $\varepsilon'(T)$ i $\text{tg}\delta(T)$ rejestrowanych w niskich częstotliwościach.

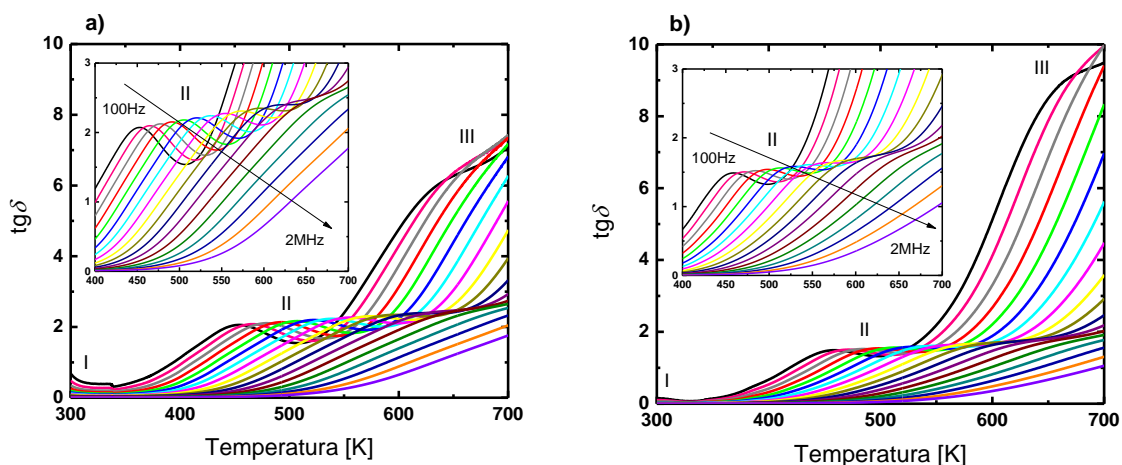
Opracowanie wpływu warunków technologicznych na wartości tangensa kąta strat w temperaturze pokojowej T_R oraz w górnych granicach badanego zakresu temperatur ($T = 700\text{K}$) przedstawiono w Tab. 18, zarówno dla pomiarów w polu o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$, jak również $f = 1\text{MHz}$.

Tab. 18. Zestawienie wartości tangensa kąta strat $\text{tg}\delta$ uzyskanego w temperaturze pokojowej T_R oraz $T = 700\text{K}$, w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$, dla materiałów BNTW spiekanych I oraz II etapową metodą spiekania.

Ilość etapów spiekania	$\text{tg}\delta_{T_R}$ ($f = 10\text{kHz}$)	$\text{tg}\delta_{T_R}$ ($f = 1\text{MHz}$)	$\text{tg}\delta_{T=700\text{K}}$ ($f = 10\text{kHz}$)	$\text{tg}\delta_{T=700\text{K}}$ ($f = 1\text{MHz}$)
I	0,0830	0,0056	4,7312	2,0413
II	0,0108	0,0022	3,5832	1,3135

Przedstawione dane wskazują, że materiały BNTW spiekane metodą II etapową uzyskują znacznie mniejsze wartości $\text{tg}\delta$ w temperaturze pokojowej dla obu częstotliwości. Wyniki uzyskane w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ są wielokrotnie mniejsze od wartości uzyskanych w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$. Taki stan rzeczy stoi w sprzeczności do wniosków wysnutych podczas analizy przebiegów $\text{tg}\delta$ materiału bazowego BNO (Tab. 14). Co istotne, wartości $\text{tg}\delta_{T_R}$ uzyskane dla pomiarów w polu o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ są większe od wartości zaobserwowanych dla materiału bazowego. Efekt ten jest zwielokrotniony w przypadku spiekania I etapowego. Odwrotny efekt można zaobserwować porównując uzyskane wartości $\text{tg}\delta_{T_R}$ obu materiałów dla pola pomiarowego $f = 1\text{MHz}$. W tym przypadku, uzyskane dane mają mniejszą wartość w porównaniu do wyników uzyskanych dla materiału bazowego, a efekt jest zwielokrotniony dla materiałów spiekanych II etapowo. Podobne zależności można obserwować dla wartości $\text{tg}\delta$ w górnych granicach zakresu temperaturowego ($T = 700\text{K}$), gdzie uzyskane wartości są również wielokrotnie większe w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla materiału BNO. Warto również zauważyć, że materiały charakteryzujące się mniejszymi wartościami $\text{tg}\delta_{T=700\text{K}}$, posiadają również znacząco mniejsze wartości $\epsilon'_{T=700\text{K}}$ (Tab. 17).

W celu sprawdzenia czy obserwowane lokalne ekstrema $\text{tg}\delta$ (Rys. 64) ujawniają się również w szerszym zakresie częstotliwości, przeprowadzono analizę przebiegów temperaturowych charakterystyk $\text{tg}\delta(T)$ w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$. Charakterystyki te przedstawiono na Rys. 65.



Rys. 65. Zależność temperaturowa tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$ ceramiki BNTW spiekanej I (a) oraz II etapowo (b), zmierzona w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$.

Charakterystyki potwierdzają występowanie poprzednio omawianych anomalii (I, II) w szerszym zakresie częstotliwości. Dodatkowo zauważalna jest anomalia III dla niskich częstotliwości. Rysunki wewnętrzne pokazują przebieg anomalii II w powiększonej skali.

Pierwsza anomalia (I) występuje w dolnych granicach tego zakresu i charakteryzuje się spadkiem tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury pokojowej aż do wystąpienia minimum. Proces ten znacznie odbiega w swym charakterze od anomalii występującej w zbliżonym zakresie temperatur na przebiegach $\text{tg}\delta(T)$ w materiałach bazowych BNO, ze względu na brak dyspersji temperaturowej oraz występowanie tylko dla pomiarów wykonanych w polu o niskiej częstotliwości. Jest on natomiast spójny z anomalią wykrytą w podobnym zakresie temperatur na charakterystykach temperaturowych $\varepsilon'(T)$ (Rys. 62). Podobne przebiegi w tym zakresie temperatur uzyskali również autorzy pracy [88].

Druga anomalia (II), w postaci dobrze zarysowanych ekstremów lokalnych $\text{tg}\delta_{\min}$ oraz $\text{tg}\delta_{\max}$, występuje w zakresie temperatur od $T = 454\text{K}$ do $T = 508\text{K}$ dla częstotliwości $f = 100\text{Hz}$ i przesuwa się ku wyższym wartościom temperatury wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego. Obserwowalne ekstrema występują niezależnie od warunków technologicznych. Dodatkowo, wzrost częstotliwości powoduje nieznaczny wzrost $\text{tg}\delta_{\max}$, co sugeruje charakter aktywacyjny zachodzącego procesu. Silna dyspersja częstotliwościowa widoczna jest zwłaszcza w przypadku spiekania I etapowego, gdzie można zaobserwować lokalne maksima oraz minima tangensa kąta strat w szerokim zakresie częstotliwości. Dlatego też celowym było przeanalizowanie nasilenia omawianej dyspersji oraz określenie jej charakteru przy zastosowaniu prawa Arrheniusa. Wyniki przedstawiono w kolejnym kroku opracowań. Warto nadmienić, że na przebiegach $\text{tg}\delta(T)$ materiałów BNO nie obserwowano omawianych ekstremów lokalnych.

Trzecia anomalia (III) charakteryzuje się spadkiem tempa wzrostu $\text{tg}\delta$ w wysokich temperaturach dla niskich częstotliwości. Proces ten rozpoczyna się w temperaturze $T = 620\text{K}$ w przypadku próbek spiekanych metodą I etapową oraz w temperaturze $T = 650\text{K}$ w przypadku metody II etapowej. Efekt ten nie został zaobserwowany podczas analizy materiałów BNO.

Nasilenie dyspersji częstotliwościowej w zakresie temperaturowym występowania drugiej anomalii (II) wykazuje zależność od wybranej metody spiekania materiałów. Do wyliczenia stopnia dyspersji ΔT_{\max} oraz $\Delta \text{tg}\delta_{\max}$ zmodyfikowano wzory (46) oraz (47) opisane podczas analizy BNO w poprzednim podrozdziale. Wzory te przyjęły postać:

- stopień dyspersji temperatury T_{\max} (50):

$$\Delta T_{\max} = |T_{\max}(\text{dla } f_{\max}) - T_{\max}(\text{dla } f_{\min})| \quad (50)$$

- stopień dyspersji tangensa kąta strat $\text{tg}\delta_{\max}$ (51):

$$\Delta \text{tg}\delta_{\max} = |\text{tg}\delta_{\max}(\text{dla } f_{\max}) - \text{tg}\delta_{\min}(\text{dla } f_{\min})| \quad (51)$$

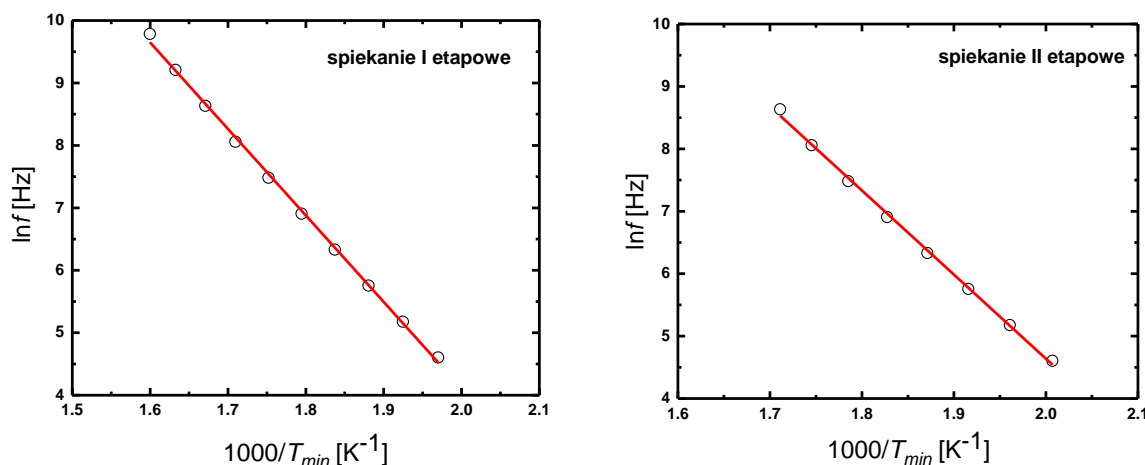
Dla ceramiki BNTW spiekanej metodą I etapową, lokalne maksima $\text{tg}\delta_{max}$ zauważalne są w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 18\text{kHz}$, a w przypadku ceramiki BNTW spiekanej metodą II etapową, w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 5,5\text{kHz}$. Wyliczone wartości przedstawiono w Tab. 19.

Tab. 19. Zestawienie wartości wyliczonego stopnia dyspersji temperatury T_{max} oraz tangensa kąta strat $\text{tg}\delta_{max}$ dla ceramiki BNTW spiekanej I oraz II etapowo.

Ilość etapów spiekania	ΔT_{max} [K]	$\Delta \text{tg}\delta_{max}$
I	143	0,28
II	109	0,15

Materiał BNTW wytworzony metodą spiekania I etapową charakteryzuje się większym stopniem dyspersji temperaturowej ΔT_{max} oraz $\Delta \text{tg}\delta_{max}$. Przypuszcza się, że wzrost ilości etapów spiekania obniża nasilenie omawianej anomalii.

Następnie sprawdzono zależność temperatury występowania lokalnego minimum $\text{tg}\delta_{min}$ od częstotliwości pola pomiarowego. Liniowy charakter wykresów zależności logarytmu naturalnego z częstotliwości pola pomiarowego w funkcji odwrotności temperatury $1000/T_{min}$ (K^{-1}) przedstawiono na Rys. 66.



Rys. 66. Logarytm naturalny częstotliwości pomiarowej $\ln f$ w funkcji odwrotności temperatur bezwzględnych $1000/T_{min}$ (K^{-1}), przy których występują minima na krzywych $\text{tg}\delta(T)$, dla ceramiki BNTW spiekanej I oraz II etapową metodą spiekania.

Potwierdzając aktywacyjny charakter procesów zachodzących w materiale, w omawianym zakresie temperatury, wyliczono energię aktywacji korzystając z opisaną w poprzednim podrozdziale zależności Arrheniusa (48). Energia aktywacji dla ceramiki BNTW spiekanej metodą I etapową dla zakresu temperatur $T = 508\text{K} - 625\text{K}$ wyniosła $E_a = 1,19\text{eV}$, a dla

ceramiki BNTW spiekanej metodą II etapową dla zakresu temperatur $T = 498\text{K} - 584\text{K}$ wyniosła $E_a = 1,16\text{eV}$. Dla porównania, autorzy pracy [88] wykazali charakter aktywacyjny omawianej anomalii uzyskując energię aktywacji o wartości $E_a = 0,94\text{eV}$ dla materiału BNTW wytworzonego metodą I etapową w temperaturze maksymalnej spiekania $T_s = 1313\text{K}$.

Uzyskane wartości energii aktywacji oraz zasugerowane wcześniej powiązanie pomiędzy omawianymi anomaliami na charakterystykach $\epsilon'(T)$ oraz $\text{tg}\delta(T)$ wskazują, że za procesy aktywacyjne materiału BNTW, w omawianych zakresach, najprawdopodobniej odpowiada relaksacja wakansów tlenowych związana z wysoką przewodnością jonową materiałów BNTW w wysokich zakresach temperaturowych. Co więcej, bazując na większych temperaturowych zakresach pomiarowych (do $T = 1000\text{K}$) zaprezentowanych przez autorów wymienionych prac [88, 89, 182], należy przypuszczać, że opisana wcześniej anomalia III na przebiegach $\text{tg}\delta(T)$ ma swoje źródło w tych samych procesach.

Interpretując powyższą analizę przeprowadzoną dla obu materiałów stwierdzono, że ilość etapów spiekania nie wywiera tak znaczącego wpływu na właściwości dielektryczne jak wprowadzenie do układu domieszek tytanu i wolframu. Niemniej jednak, w opinii autora niniejszej rozprawy lepszymi właściwościami dielektrycznymi charakteryzują się materiały spiekane metodą I etapową. Do najważniejszych zależności przemawiających za przewagą metody I etapowej można zaliczyć:

- Gwałtowniejszy wzrost przebiegów $\epsilon'(T)$ skutkujący większą wartością ϵ' w wyższych temperaturach, niezależnie od częstotliwości pola pomiarowego. Efekt ten jest szczególnie zauważalny w przypadku materiału BNTW.
- Mniejsze wartości tangensa kąta strat dielektrycznych uzyskane w temperaturze pokojowej w przypadku materiału BNO, niezależnie od częstotliwości przyłożonego pola pomiarowego.
- Korzystniejszy stosunek wzrostu wartości przenikalności elektrycznej do tangensa kąta strat w górnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego dla materiału BNTW.

Przemawiające na korzyść wybranych warunków technologicznych, opisane w poprzednich podrozdziałach, wyniki analizy mikrostruktury, składu chemicznego oraz struktury dodatkowo uzasadniają słuszność tej decyzji. Metoda I etapowa jest równocześnie metodą mniej czasochłonną i proekologiczną.

4.3 Wpływ jonów tytanu i wolframu na właściwości fizykochemiczne i dielektryczne ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$

Analizując wyniki badań materiałów BNO oraz BNTW dokonano wyboru optymalnych warunków technologicznych na potrzeby wytworzenia składów pośrednich BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$. Analiza mikrostruktury (SEM), składu chemicznego (EDS) oraz struktury (XRD) wytworzonych materiałów BNO/BNTW pozwoliła określić optymalną temperaturę spiekania jako $T_s = 1373\text{K}$. Interpretacja przeprowadzonych w kolejnym kroku badań dielektrycznych określiła, że najkorzystniejszą metodą spiekania w $T_s = 1373\text{K}$ jest metoda spiekania I etapowego. Wybrane warunki spiekania zastosowano do wytwarzania materiałów o ułamkowym stężeniu domieszek omawianych w niniejszym etapie pracy.

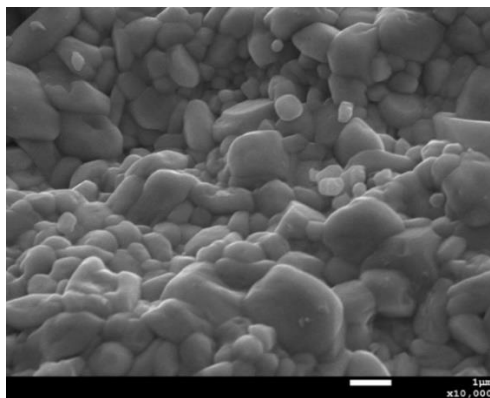
Pozostałe warunki technologiczne, proces przeprowadzenia technologii oraz przygotowanie składów pośrednich do badań pozostały niezmienione i zostały opisane w rozdziale (4.1). Otrzymane materiały zbadano, analogicznie do poprzedniego etapu pracy, pod kątem właściwości mikrostrukturalnych, składu chemicznego, właściwości strukturalnych oraz dielektrycznych. Uzyskane wyniki zestawiono z wynikami uzyskanymi dla ceramiki BNO oraz BNTW, zachowując przy tym zgodność warunków technologicznych.

4.3.1 Analiza mikrostruktury i składu chemicznego

W pierwszym kroku analizy właściwości składów pośrednich BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$ przeprowadzono badania mikrostruktury oraz składu chemicznego. Określenie wpływu stężenia domieszek na morfologię (kształt, budowa ziaren, porowatość) jest punktem wyjściowym dalszej analizy wytworzonej ceramiki. Dokładne określenie składu chemicznego zweryfikowało poprawność wykonanych procesów technologicznych oraz pozwoliło na potwierdzenie zgodności z założoną stechiometrią. Przeprowadzona analiza SEM oraz EDS została wykonana przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-7100F TTL LV z zastosowaniem tych samych warunków pomiarowych oraz etapu przygotowania próbek do badań co materiały wytwarzane w I etapie pracy (2.3.4). Pozwoliło to na bezpośrednie porównanie morfologii omawianej ceramiki z mikrostrukturą materiałów BNO oraz BNTW (4.2.1).

Podobnie jak miało to miejsce w przypadku skrajnych zawartości domieszek wolframu i tytanu, tak i dla składów pośrednich wykonano serię zdjęć, charakteryzujących się wysoką rozdzielczością i dużą głębią obrazu. Obrazy SEM wykonano na powierzchniach oraz przełamach próbek w trzech następujących powiększeniach x3000, x5000 oraz x10000. Jednak w celu porównania mikrostruktury otrzymanych składów pośrednich z materiałami BNO

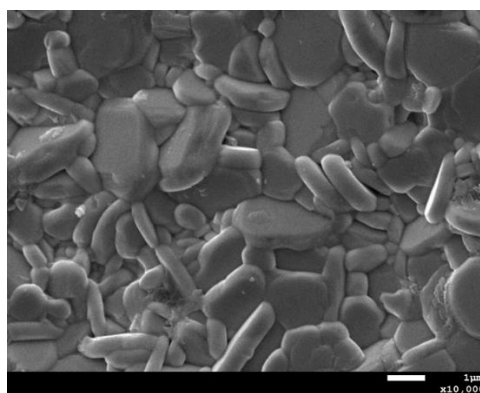
(Rys. 43a) oraz BNTW (Rys. 45a) zdecydowano się na zamieszczenie w pracy obrazów wykonanych na przelamach próbek, w powiększeniu $\times 10000$. Analiza SEM potwierdziła wnioski sformułowane podczas analizy mikrostruktury materiałów BNO oraz BNTW w poprzednim etapie pracy, mówiące o dużej zależności kształtu ziaren od obecności w układzie domieszek tytanu i wolframu. Analizę mikrostruktury składów pośrednich rozpoczyna obraz zarejestrowany dla BNTW $\frac{1}{4}$ (Rys. 67).



Rys. 67. Obraz SEM morfologii przelamów składu BNTW $\frac{1}{4}$
(powiększenie mikroskopu: $\times 10000$).

Ceramika BNTW $\frac{1}{4}$ charakteryzuje się ziarnami zbliżonymi do tych obserwowanych w materiale bazowym BNO. Cechuje się zwartą mikrostrukturą o niskiej porowatości. Zaobserwować można dobrze rozwinięte, owalne ziarna o chaotycznym ukierunkowaniu i z dobrze widocznymi granicami ziarnowymi. Analogicznie do materiału BNO, nie zaobserwowano charakterystycznych dla struktury warstwowej Aurivilliusa ziaren w formie blaszkowej, igłowej lub płytkowej. Można stwierdzić, że taka ilość koncentracji domieszek tytanu i wolframu najwyraźniej nie powoduje znacznych zmian mikrostrukturalnych.

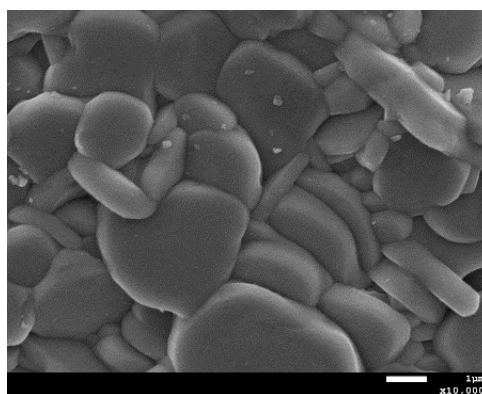
Obraz mikrostruktury materiału ceramicznego BNTW $\frac{1}{2}$ przedstawiono na Rys. 68.



Rys. 68. Obraz SEM morfologii przelamów składu BNTW $\frac{1}{2}$
(powiększenie mikroskopu: $\times 10000$).

Dalsze zwiększenie stężenia domieszek powoduje wyraźną zmianę mikrostruktury. Obserwowane ziarna przejawiają już tendencje do tworzenia płytek, jednak ich ułożenie jest jeszcze bardzo chaotyczne i nie widać tendencji do nakładania się ziaren w formie warstw. Ponadto wprowadzona domieszka powoduje rozrost niektórych ziaren, jednak nie tak znaczny jak obserwowano to w przypadku ceramiki BNTW.

Rys. 69 przedstawia obraz mikrostruktury uzyskany dla materiału ceramicznego BNTW $\frac{3}{4}$.

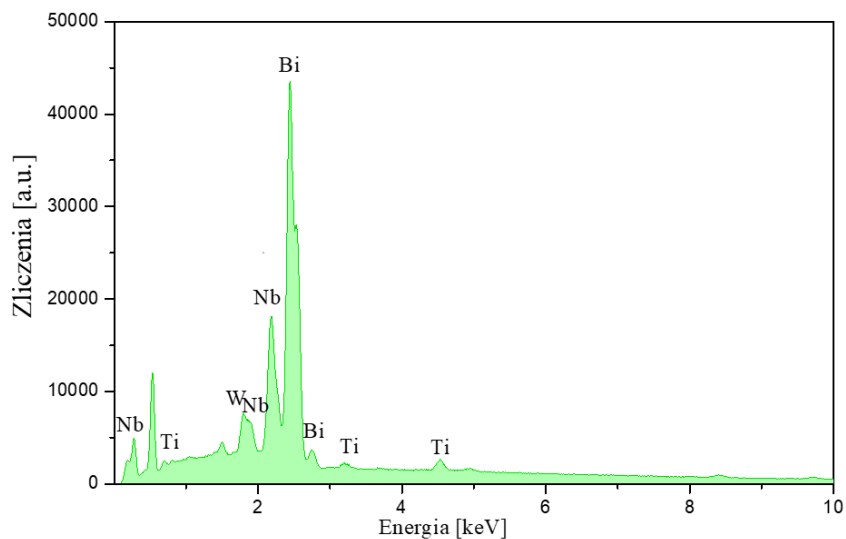


Rys. 69. Obraz SEM morfologii przelamów składu BNTW $\frac{3}{4}$
(powiększenie mikroskopu: $\times 10000$).

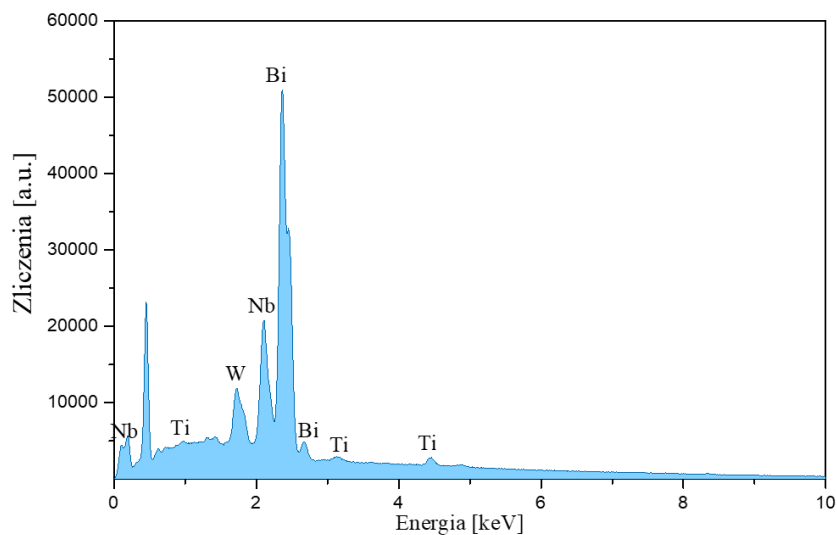
W tym przypadku obserwuje się wyraźny wzrost rozmiaru ziaren i równie wyraźną zmianę ich kształtu z obłego na płytkowy. Widoczne jest już tworzenie się warstw poprzez częściowe nałożenie się ziaren na siebie, co dodatkowo obniża porowatość uzyskanych materiałów. W dalszym ciągu widoczne są ziarna o kształcie owalnym, natomiast nasilenie ich występowania jest znacznie mniejsze w porównaniu do pozostałych składów o mniejszym stężeniu domieszek.

Analizując powyższe można wywnioskować, że na występowanie ziaren o charakterze płytkowym silnie wpływa stężenie wprowadzonych domieszek, a ziarna wykształcone w pełni w tej formie można zaobserwować tylko w przypadku materiału BNTW.

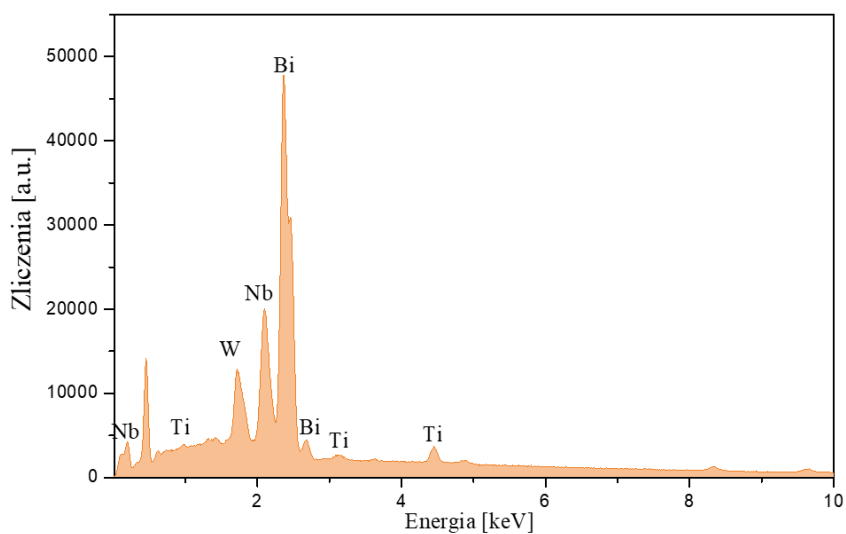
W kolejnym etapie przeprowadzono ilościową oraz jakościową analizę składu chemicznego otrzymanych składów pośrednich BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$. Wyniki analizy potwierdziły zadany skład chemiczny dla wszystkich składów pośrednich. Nie zaobserwowano zanieczyszczeń w formie obcych pierwiastków, a niewielkie odchylenia od wartości teoretycznych mieszczą się w granicach błędów pomiarowych stosowanej metody. Uzyskane widma EDS przedstawiono na Rys. 70-72. Teoretyczne i eksperymentalne zawartości procentowe tlenków w wytworzonych składach pośrednich zaprezentowano w Tab. 20. W tabeli zamieszczono również odpowiadające im wyniki dla materiałów BNO oraz BNTW (Tab. 8, 9).



Rys. 70. Mikroanaliza rentgenowska EDS materiałów BNTW $\frac{1}{4}$.



Rys. 71. Mikroanaliza rentgenowska EDS materiałów BNTW $\frac{1}{2}$.

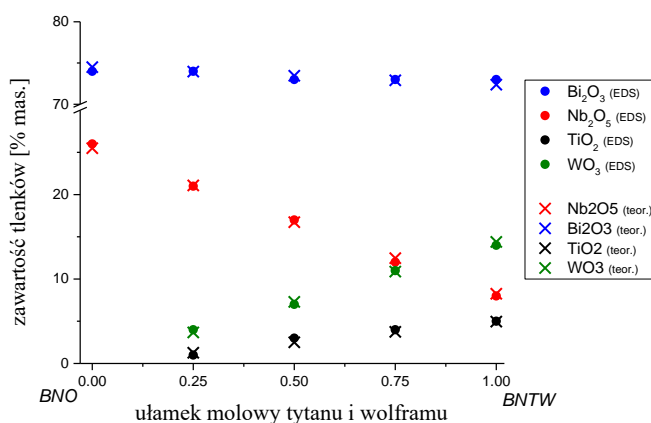


Rys. 72. Mikroanaliza rentgenowska EDS materiałów BNTW $\frac{3}{4}$.

Tab. 20. Teoretyczne i eksperymentalne zawartości procentowe tlenków w składach pośrednich BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$, BNTW.

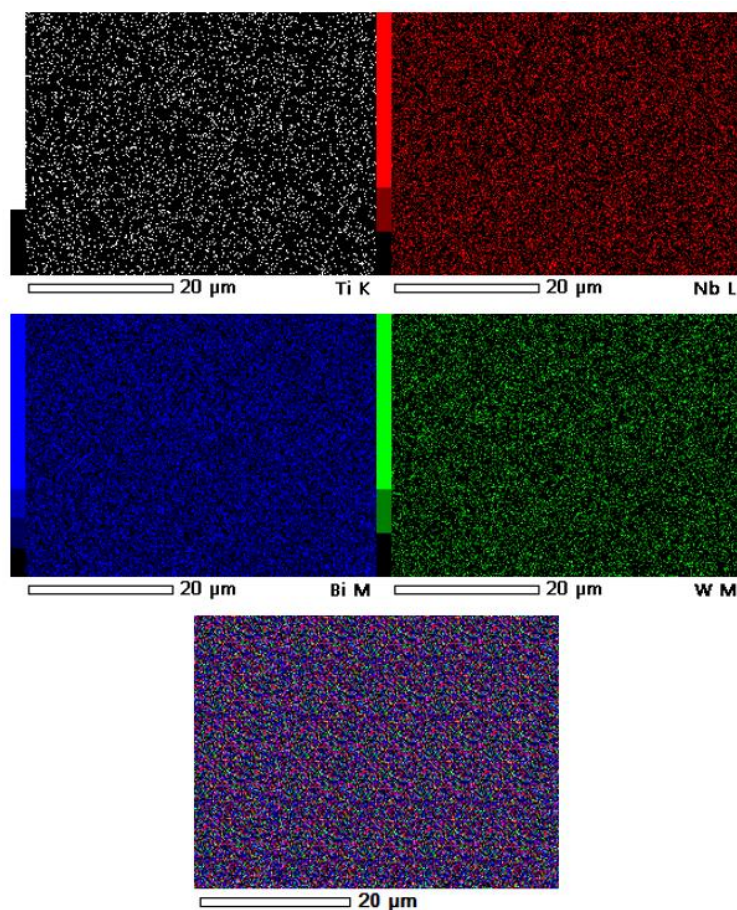
Skład	Teoretyczna zawartość tlenków [%]				Zawartość tlenków z EDS [%]			
	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	WO ₃	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	WO ₃
BNO	74,50	25,50	-	-	74	26	-	-
BNTW $\frac{1}{4}$	73,96	21,09	1,27	3,68	74	21	1	4
BNTW $\frac{1}{2}$	73,45	16,74	2,51	7,30	73	17	3	7
BNTW $\frac{3}{4}$	72,90	12,47	3,75	10,88	73	12	4	11
BNTW	72,38	8,26	4,96	14,40	73	8	5	14

Uzyskane wyniki eksperymentalne są zbliżone do założeń teoretycznych, co potwierdza dobrze dobrane warunki technologiczne i poprawnie przeprowadzony proces wytwarzania otrzymanych materiałów. Dokładnie zobrazowane zawartości poszczególnych tlenków przedstawiono na Rys. 73.



Rys. 73. Zmiana procentowej zawartości poszczególnych tlenków w składzie chemicznym w zależności od stopnia stężenia domieszek. Symbole reprezentują wartości eksperymentalne (punkty)(EDS) oraz teoretyczne (krzyżki).

Dla analizowanych składów pośrednich również wykonano „mapping” metodą EPMA z zastosowaniem mikrosondy rentgenowskiej. Badanie homogeniczności rozkładu pierwiastków przeprowadzono na powierzchniach każdej otrzymanej próbki. Uzyskane „mapy” przedstawiają rozmieszczenie pierwiastków w analizowanych obszarach. Obecność charakterystycznych pierwiastków jest potwierdzona w formie punktów, których zwiększone zagęszczenie świadczy o większej koncentracji danego pierwiastka w danym mikroobszarze. Wykonana analiza wykazała wysoki stopień jednorodności badanych składów pośrednich. Ze względu na duże podobieństwa, zaprezentowano przykładowy rozkład pierwiastków dla składu BNTW $\frac{1}{2}$ (Rys. 74).



Rys. 74. Przykładowy rozkład charakterystycznych pierwiastków materialu BNTW $\frac{1}{2}$.

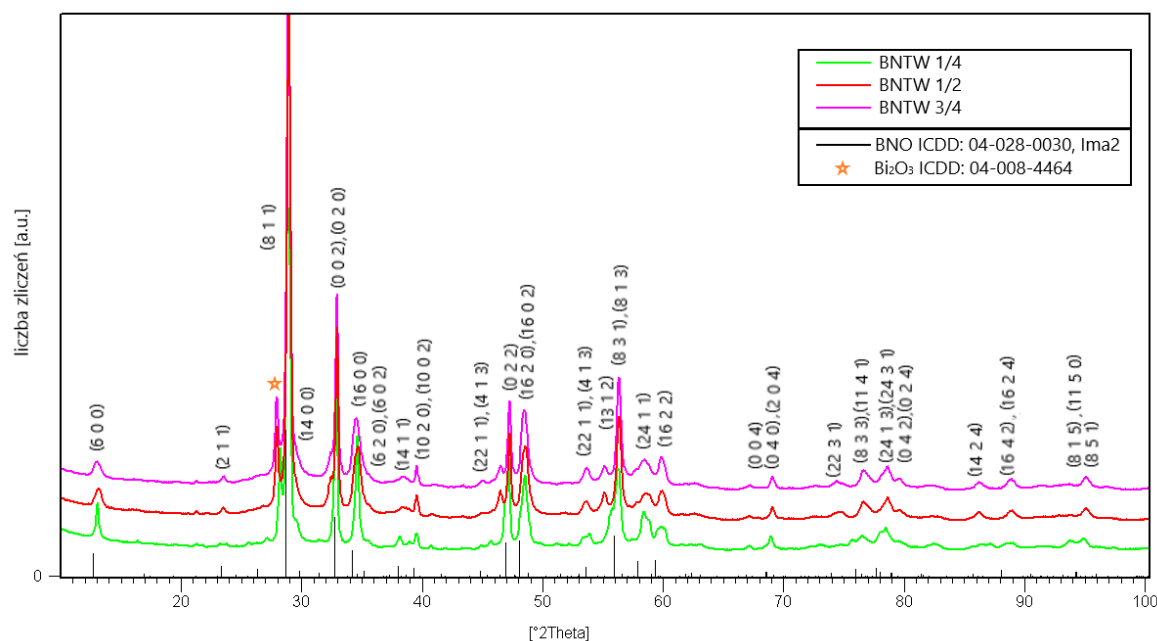
Podsumowując, przeprowadzono analizę mikrostruktury oraz jakościową i ilościową weryfikację składu chemicznego otrzymanych składów pośrednich BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$. Analiza otrzymanych obrazów SEM wykazała znaczny wpływ stężenia domieszek na morfologię wytworzonych materiałów. Wykazano, że mikrostruktura materiałów BNO oraz BNTW $\frac{1}{4}$ nie różni się znacząco. W materiałach tych nie zaobserwowano ziaren w formie blaszkowej, igłowej lub płytkowej, a więc typowej dla struktury warstwowej Aurivilliusa. Dla składu BNTW $\frac{1}{2}$ zaczynają się pojawiać nieliczne ziarna w kształcie płytek. Wraz ze wzrostem stężenia modyfikatorów omawiane płytki ujawniają się coraz liczniej, a ich rozmiar zwiększa się. Zwiększa się również ich jednorodność i ukierunkowanie. Dla składu pośredniego BNTW $\frac{3}{4}$ obserwowalny jest dodatkowo charakter warstwowy przejawiający się nakładaniem płytek jedna na drugą. Najbardziej rozwinięte ziarna w formie płytek zaobserwowano dla materiałów BNTW o pełnym stężeniu domieszek.

Mikroanaliza rentgenowska EDS zweryfikowała poprawność wykonanych procesów technologii oraz potwierdziła zgodność składu chemicznego z założoną stechiometrią. Nie zaobserwowano zanieczyszczeń w postaci obcych pierwiastków. Analiza metodą EPMA wykazała homogeniczny rozkład charakterystycznych pierwiastków.

4.3.2 Rentgenowska analiza fazowa i strukturalna

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki badań rentgenowskich składów pośrednich BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$. Przeprowadzone badania pozwoliły na wykonanie analizy fazowej oraz określenie wpływu stopnia stężenia domieszek na strukturę krystaliczną omawianych składów. Metodologia, aparatura oraz warunki pomiarowe w tym etapie pracy pozostały niezmiennione i zostały szerzej opisane w części teoretycznej (2.3.2). Przedstawiane wyniki odniesiono do analizy rentgenowskiej materiału bazowego BNO oraz materiału o pełnym stężeniu domieszek BNTW, opisanych w dziale (4.2.2). Główną niewiadomą była ocena, czy mniejsza ilość wprowadzonych domieszek równie dobrze ustabilizuje proces syntezy i zagęszczania składów pośrednich spiekanych w temperaturze $T_s = 1373\text{K}$, tak jak to miało miejsce w przypadku materiału BNTW.

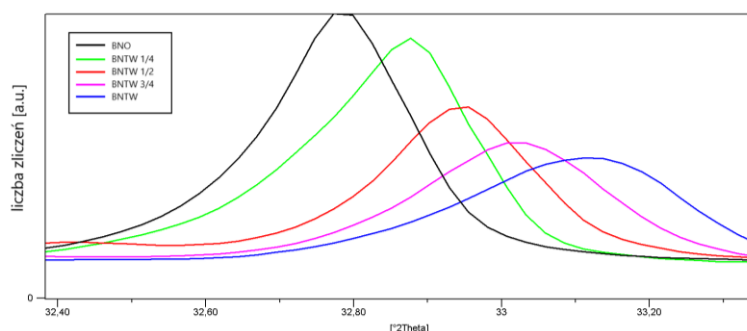
W aktualnej bazie danych ICDD PDF-5+ 2024 nie istnieją kartoteki ICDD odpowiadające badanym składom pośrednim, ale uzyskane dyfraktogramy (Rys. 75.) są zbliżone do dyfraktogramu materiału bazowego BNO (Rys. 52) oraz dyfraktogramu materiału o pełnym stopniu stężenia domieszek BNTW (Rys. 53). Z tego względu, zmiany układu przeanalizowano na podstawie wyjściowego modelu struktury materiału bazowego BNO (ICDD PDF-5 2024: 04-028-0030) o strukturze rombowej z grupą przestrzenną $Ima2$ [180].



Rys. 75. Dyfraktogramy otrzymanych składów pośrednich ceramiki BNTW $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$.

Otrzymane dyfraktogramy wskazują, że refleksy badanych składów pośrednich dobrze pasują do modelu wzorca BNO (ICDD). W poprzednim etapie pracy, podczas analizy dyfraktogramów BNO i BNTW, wykazano, że charakterystyczne refleksy przesunięte są nieznacznie w kierunku

wyższych kątów dla materiału BNTW. Na Rys. 76 przedstawiono przykładowe zmiany położenia charakterystycznych refleksów uzyskanych dla wszystkich badanych składów.



Rys. 76. Powiększone fragmenty dyfraktogramów odpowiadających liniom (002) materiałów BNO oraz BNTW wraz z liniami składów pośrednich umiejscowionymi pomiędzy nimi.

Zwiększając koncentrację domieszek tytanu i wolframu o mniejszym promieniu jonowym, stała sieciowa maleje i w efekcie linie przesuwają się w kierunku wyższych kątów. Można powiedzieć, że wprowadzona domieszka wbudowuje się w strukturę fazy końcowej, a przesunięcie mówi o stopniu stężenia tych domieszek. Położenia refleksów materiału BNTW $\frac{1}{4}$ są bliższe położeniom refleksów uzyskanych dla materiału BNO, natomiast materiału BNTW $\frac{3}{4}$ tym uzyskanym dla materiału BNTW. Obecność symetrycznych, pojedynczych refleksów może świadczyć o tendencji tworzenia się jednej fazy i ujednorodnienia materiału.

Analiza fazowa wykazała obecność fazy zasadniczej dobrze pasującej do modelu strukturalnego bazującego na BNO (ICDD). Wykazana poprzednio tendencja materiału BNO do powstawania fazy pośredniej w postaci Bi_2O_3 , opisanej w bazie danych kartą identyfikacyjną: ICDD PDF-5 2024: 04-008-4464, jest również widoczna dla składów pośrednich. Szczegółowa problematyka dotycząca tego zagadnienia została szeroko omówiona w części teoretycznej (2.2.4, 2.4) oraz podczas analizy rentgenowskiej w I etapie pracy (4.2.2). Dobrze widoczny refleks omawianej fazy został oznaczony na dyfraktogramie w położeniu kątowym 2θ : $28,06^\circ$ (Rys. 75). Jednakże, wprowadzenie nawet niewielkiej ilości domieszek tytanu i wolframu pozwoliło na zredukowanie udziału omawianej fazy, co potwierdza pozytywny wpływ domieszek na stabilizację syntezy i spiekania wykazany podczas analizy rentgenowskiej w poprzednim etapie. I chociaż wskazany udział fazy pośredniej jest nieznaczący, to należy zauważyć, że całkowite jej wyeliminowanie w wybranych warunkach technologicznych było możliwe tylko w przypadku materiału o pełnym stężeniu domieszek.

W celu zbadania jak zmienia się uporządkowanie strukturalne w analizowanych składach pośrednich, przeprowadzono analizę Rietvelda bazując na własnym modelu budowy modyfikującym strukturę BNO. Metoda pozwoliła na wyznaczenie gęstości teoretycznej oraz

parametrów komórki elementarnej wszystkich materiałów. Uzyskane wartości wraz z parametrami dopasowania R_p oraz R_{wp} przedstawiono w Tab. 20. Dla lepszego zobrazowania zmian strukturalnych zachodzących pod wpływem wprowadzonych do układu modyfikatorów, w tabeli zamieszczono również uzyskane w poprzednim etapie pracy wartości dla materiałów BNO oraz BNTW, wytworzonych w tych samych warunkach technologicznych (Tab. 10, 11).

Tab. 20. Parametry komórki elementarnej i parametry dopasowania (R_p , R_{wp}) wraz z uzyskaną gęstością teoretyczną i eksperymentalną dla materiałów BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW.

Skład	Parametry komórki elementarnej [Å]				R_p [%]	R_{wp} [%]	Gęstość teor. [g/cm ³]	Gęstość eksp. [g/cm ³]
	a	b	c	V [Å ³]				
BNO	41,5563	5,4676	5,4683	1242,4(7)	4,68	7,13	8,36	7,61
BNTW $\frac{1}{4}$	41,5682	5,4641	5,4629	1240,8(2)	6,67	9,97	8,37	7,77
BNTW $\frac{1}{2}$	41,5913	5,4355	5,4520	1232,5(5)	6,38	9,48	8,43	8,29
BNTW $\frac{3}{4}$	41,5914	5,4248	5,4424	1227,9(3)	6,84	10,10	8,46	7,72
BNTW	41,7611	5,4095	5,4346	1227,7(1)	6,86	9,98	8,71	8,03

Stosunek gęstości teoretycznej do eksperymentalnej składów pośrednich mieści się w zakresie od 2 do 10%. Warto zauważyć, że uzyskana gęstość teoretyczna wzrasta wraz ze wzrostem stężenia tytanu i wolframu. Niższy poziom dopasowania składów pośrednich w porównaniu do materiału BNO może być skutkiem obserwowanego na dyfraktogramie przesunięcia się refleksów w kierunku wyższych kątów wraz ze wzrostem stężenia wprowadzonych domieszek. Dodatkowo stwierdzono obecność tekstury, która analogicznie do BNTW, może być pośrednio związana m.in. z omówioną w poprzednim podrozdziale mikrostrukturą (Rys. 67 - 69) składów pośrednich. Powiązanie między płytkowym charakterem ziaren a tendencją do występowania większej tekstury zostało przytoczone podczas analizy rentgenowskiej materiału BNTW. W efekcie, największe niedopasowanie dyfraktogramu eksperymentalnego do wykreślonego dla założonego modelu strukturalnego obserwujemy dla ceramiki BNTW $\frac{3}{4}$, której mikrostruktura najbardziej zbliżona jest do mikrostruktury materiału BNTW.

Parametry komórki elementarnej modelu struktury na bazie wzorca BNO wykazują następujące zależności od stężenia wprowadzonych domieszek:

- Wraz ze wzrostem stężenia modyfikatorów wzrasta parametr a oraz maleją parametry b i c . W efekcie objętość komórki elementarnej zmniejsza się. Materiał BNTW $\frac{1}{4}$ charakteryzuje

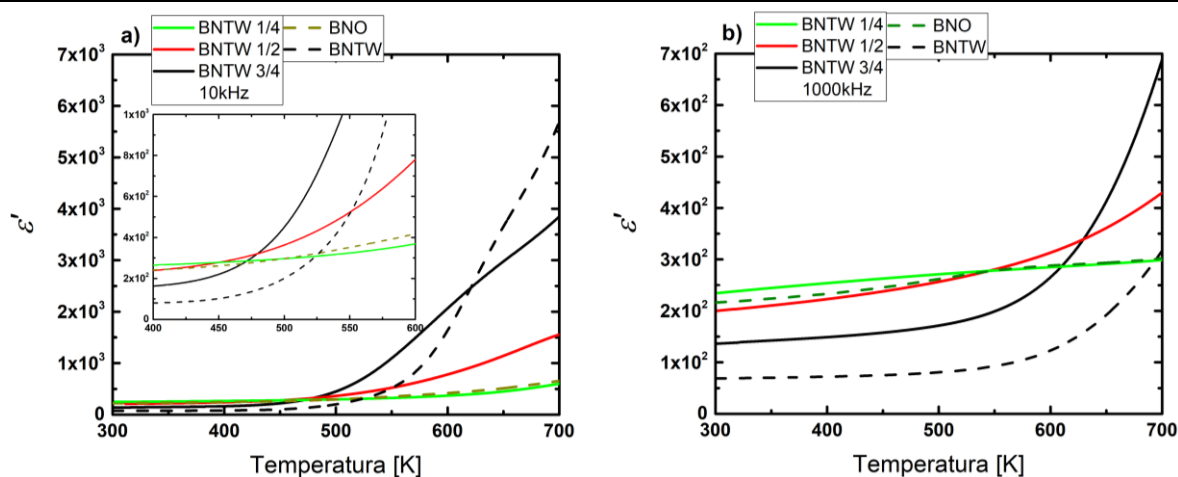
się zbliżoną objętością komórki elementarnej w porównaniu do materiału BNO, z kolei składki pośrednie BNTW $\frac{1}{2}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$ uzyskały zbliżone wartości objętości do materiału BNTW. Takie podobieństwa składów pośrednich do materiałów o skrajnych stężeniach domieszek przedstawiono również podczas analizy morfologii w poprzednim podrozdziale.

- Materiały BNTW $\frac{1}{4}$ na podobieństwo BNO posiadają niewielką różnicę w stosunku parametrów b/c . Obserwowana różnica omawianych parametrów znacznie wzrasta dla pozostałych składów pośrednich i zbliża się do tej uzyskanej dla materiału BNTW. Stwierdzono tym samym, że obserwowane odchylenie oktaedrów zwiększa się wraz ze zwiększeniem stężenia domieszek. Podczas analizy rentgenowskiej materiału BNO w poprzednim etapie pracy zasugerowano związek między jego niewielkim jak na materiały M-BLPO odchyleniem oktaedrów, a nietypową strukturą opisywaną w niektórych źródłach literaturowych. Najwidoczniej zależność ta jest również obserwowana w przypadku ceramiki BNTW $\frac{1}{4}$.

4.3.3 Charakterystyka właściwości dielektrycznych

Kolejnym krokiem była analiza właściwości dielektrycznych ceramiki BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$ i BNTW $\frac{3}{4}$. Pomiarów przeprowadzono opierając się na metodyce, aparaturze oraz warunkach pomiarowych opisanych w rozdziale 2.3.5. Procedurę przygotowania materiałów do badań przedstawiono w rozdziale poświęconym technologii wytwarzania materiałów (4.1). Opracowania rezultatów przedstawiono w formie temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$ oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(T)$ dla wszystkich składów. Wykonana analiza pozwoliła na określenie wpływu stężenia wprowadzonych domieszek na omawiane właściwości. W celu lepszego zobrazowania różnic pomiędzy analizowanymi składami, powołano się na wyniki pomiarów wykonanych dla materiałów BNO i BNTW opracowanych w rozdziale 4.2.3 (zachowując przy tym zgodność warunków technologicznych: $T_s = 1373\text{K}$, metoda spiekania I etapowa).

Uwzględniając również kolejność analizy pomiarów wykonanych dla materiału BNO oraz BNTW, w pierwszym kroku tego etapu opracowań przeprowadzono analizę temperaturowych charakterystyk części rzeczywistej przenikalności elektrycznej zmierzonych w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$. Na Rys. 77 przedstawiono zbiorczo omawiane charakterystyki. Rysunki wewnętrzne przedstawiają powiększoną skalę.



Rys. 77. Charakterystyki temperaturowe części rzeczywistej przenikalności elektrycznej zmierzone w materiałach ceramicznych BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW, w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ (a) oraz $f = 1\text{MHz}$ (b).

Analizując powyższe rysunki można zaobserwować, że zmiana stężenia domieszek znacząco wpływa na przebieg $\varepsilon'(T)$ w tych materiałach ceramicznych. Podobnie jak w przypadku materiałów analizowanych w 1 etapie pracy, tak i tutaj nie zaobserwowano wyraźnie zarysowanego maksimum ε' , dla żadnego z badanych składów. Dobrze widoczny jest natomiast podział przebiegów na obszar o niewielkim, jednostajnym wzroście ε' oraz obszar dynamicznego wzrostu ε' . Analizując te obszary możliwe było określenie wpływu zmiany stężenia domieszek na charakter omawianego przebiegu i wartość uzyskanej przenikalności elektrycznej ε' w zakresie temperatur od temperatury pokojowej (T_R), przez temperaturę rozpoczęcia gwałtownych wzrostów ε' , po górną granicę temperaturowego zakresu pomiarowego ($T = 700\text{K}$).

Wartości ε' uzyskane dla temperatury pokojowej (T_R) przedstawiono w Tab. 22.

Tab. 22. Zestawienie wartości ε' uzyskanych w temperaturze pokojowej T_R , w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$, dla składów BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW.

Skład	ε'_{T_R}	
	$f = 10\text{kHz}$	$f = 1\text{MHz}$
BNO	221	216
BNTW $\frac{1}{4}$	243	232
BNTW $\frac{1}{2}$	206	199
BNTW $\frac{3}{4}$	139	137
BNTW	74	69

Porównując uzyskane wartości, wyciągnięto następujące wnioski:

- Opisywana podczas analizy materiałów BNO i BNTW tendencja do niewielkiego obniżania się uzyskanych wartości ε'_{TR} dla większej częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ pozostaje niezmienna dla pozostałych składów. Występowanie tego trendu nie jest zależne od stopnia stężenia domieszek, jednak jego nasilenie jest większe dla składów o mniejszej koncentracji tytanu i wolframu.
- Zwiększając stopniowo stężenie domieszek tytanu i wolframu w badanych materiałach, wartość przenikalności elektrycznej w temperaturze pokojowej znacznie maleje, zarówno w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$, jak również $f = 1\text{MHz}$. Warto jednak zauważyć, że chociaż dla składów BNO, BNTW $\frac{1}{4}$ oraz BNTW $\frac{1}{2}$ wykazane różnice są niewielkie, to jednak największe wartości uzyskano dla składu pośredniego BNTW $\frac{1}{4}$. Można więc zasugerować, że niewielka ilość wprowadzonych domieszek zwiększa uzyskane wartości ε'_{TR} , a dopiero dalszy wzrost jej koncentracji odwraca trend i powoduje spadek ε'_{TR} . Największy spadek zaobserwowano dla ceramiki BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW.

Analizując dalszy przebieg $\varepsilon'(T)$ (Rys. 77), można zauważyć kolejne podobieństwa do przebiegów uzyskanych dla materiałów BNO i BNTW. Wraz ze zwiększaniem się temperatury, wartość przenikalności elektrycznej $\varepsilon'(T)$ zmienia się nieznacznie, niezależnie od badanego składu. Dzieje się tak do momentu uzyskania temperatury, w której następuje gwałtowny wzrost $\varepsilon'(T)$.

Dla badanych składów pośrednich BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW $\frac{1}{2}$ wzrost ten widoczny jest w zakresie temperatur od $T = 420\text{K}$ do $T = 470\text{K}$ dla pomiarów przeprowadzonych w polu o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz w zakresie temperatur od $T = 550\text{K}$ do $T = 600\text{K}$ dla pola pomiarowego o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$. Natomiast ceramika BNTW $\frac{1}{4}$ wykazuje zbliżony przebieg do materiałów BNO, w których obserwowany wzrost wykazuje dużo mniejsze nasilenie i trwa w szerokim zakresie temperaturowym. Zarejestrowana tendencja jest następująca: dla składów o większym stężeniu domieszek, wzrost ε' jest widoczny w niższych temperaturach, a jego intensywność jest największa. Dalsze zmniejszanie stężenia domieszek powoduje przesunięcie temperatury, w której następuje wzrost ε' , w kierunku wyższych temperatur, oraz zmniejsza intensywność samego wzrostu. Efekt ten skutkuje tym, że w górnych granicach badanego zakresu temperatur największe wartości przenikalności elektrycznej uzyskano dla materiałów o większym stężeniu jonów tytanu i wolframu. Co ciekawe, materiał BNTW tylko częściowo dopasowuje się w powyższą zależność. Wprawdzie tempo wzrostu wartości przenikalności elektrycznej dla BNTW jest największe, to jednak

zakres temperaturowy, w którym można obserwować rozpoczęcie wzrostu jest przesunięty w stronę wyższych wartości temperatur (w okolicach $T = 550\text{K}$ dla częstotliwości $f = 10\text{kHz}$, oraz $T = 650\text{K}$ dla częstotliwości $f = 1\text{MHz}$).

Biorąc pod uwagę powyższe, najsilniejszy wpływ stężenia domieszek można dostrzec analizując intensywność wzrostu, a co za tym idzie, wartości $\varepsilon'(T)$ uzyskane w górnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego. Wartości uzyskanych ε' dla temperatury $T = 700\text{K}$ dla wszystkich składów przedstawiono w Tab. 23.

Tab. 23. Zestawienie wartości ε' uzyskanych w $T = 700\text{K}$, w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$, dla składów BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW.

Skład	$\varepsilon'_{T=700\text{K}}$	
	$f = 10\text{kHz}$	$f = 1\text{MHz}$
BNO	658	302
BNTW $\frac{1}{4}$	599	299
BNTW $\frac{1}{2}$	1547	428
BNTW $\frac{3}{4}$	3808	670
BNTW	5689	318

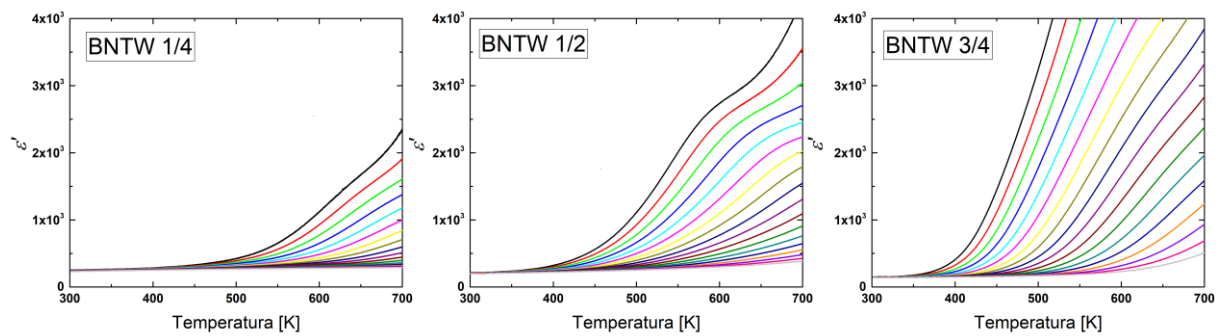
Analiza powyższych informacji prowadzi do wniosku, że zakres temperatur, w którym następuje gwałtowny wzrost $\varepsilon'(T)$ jest zależny od częstotliwości przyłożonego pola pomiarowego f oraz od stężenia domieszek i w znacznym stopniu wpływa na wartości $\varepsilon'(T)$ uzyskane w górnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego. Zwiększenie częstotliwości skutkuje przesunięciem początku omawianego zakresu w kierunku wyższych temperatur i zmniejszeniem wartości $\varepsilon'_{T=700\text{K}}$. Z kolei wzrost stężenia domieszek skutkuje zwiększeniem wartości $\varepsilon'_{T=700\text{K}}$ niezależnie od częstotliwości pola pomiarowego. Ponadto warto nadmienić, że omawiana zależność nie znajduje odzwierciedlenia w przypadku materiału BNTW, co może mieć związek z omówionym wcześniej przesunięciem, wbrew trendowi, temperaturowego zakresu rozpoczęcia gwałtownego wzrostu $\varepsilon'(T)$ w kierunku wyższych wartości. Materiał BNTW charakteryzuje się bowiem największymi wartościami $\varepsilon'_{T=700\text{K}}$ tylko w polu o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$. W przypadku większej częstotliwości, największymi wartościami $\varepsilon'(T)$ charakteryzuje się materiał BNTW $\frac{3}{4}$. Warto również zauważyć, że wartości $\varepsilon'_{T=700\text{K}}$ uzyskane dla składów BNO oraz BNTW $\frac{1}{4}$ są do siebie zbliżone.

W następnym kroku, wskazując na znaczne różnice przebiegów wynikające ze zmiany częstotliwości przyłożonego pola, porównano ilościowo obserwowaną dyspersję częstotliwościową wszystkich badanych składów. W tym celu posłużono się wzorem (45) zdefiniowanym podczas analizy właściwości dielektrycznych materiału BNO. Obliczone stopnie omawianej dyspersji w temperaturze $T = 300\text{K}$, $T = 550\text{K}$ oraz $T = 700\text{K}$ przedstawiono w Tab. 24. Powszechnie wiadomo, że dyspersja przenikalności elektrycznej wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Zjawisko to jest również obserwowane w przypadku diskutowanych materiałów. W zakresie niskich temperatur dyspersja jest nieznaczna, a opisujący ją stopień dyspersji przyjmuje zbliżone wartości dla wszystkich omawianych materiałów. Największą wartość stopnia dyspersji odnotowano w temperaturze $T = 700\text{K}$. Ponadto zauważalny jest wyraźny trend wzrostowy omawianej dyspersji wraz ze wzrostem stężenia domieszek. Niewielkie odstępstwo dla tego trendu, zaobserwowane w materiale BNTW, wynika najprawdopodobniej z faktu, że zakres temperaturowy, w którym można obserwować rozpoczęcie wzrostu $\varepsilon'(T)$ przesunięty jest w stronę wyższych temperatur. Co więcej, wykazane podobieństwa przebiegów $\varepsilon'(T)$ materiałów BNO oraz BNTW $\frac{1}{4}$ skutkują zbliżonym stopniem dyspersji tych składów.

Tab. 24. Zestawienie wartości wyliczonego stopnia dyspersji częstotliwościowej $\Delta\varepsilon_T$ dla ceramiki BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW.

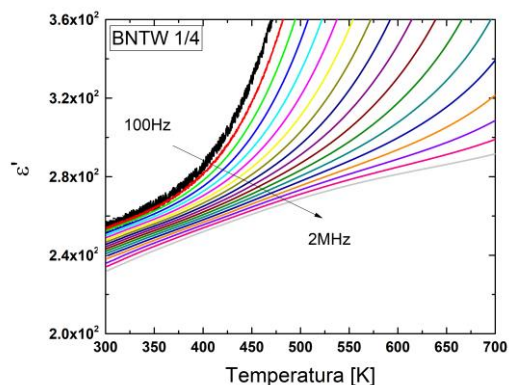
Skład	$\Delta\varepsilon'_{300}$	$\Delta\varepsilon'_{550}$	$\Delta\varepsilon'_{700}$
BNO	5	74	356
BNTW $\frac{1}{4}$	11	46	300
BNTW $\frac{1}{2}$	7	237	1119
BNTW $\frac{3}{4}$	5	866	3138
BNTW	5	422	5371

W kolejnym etapie przedstawiono charakterystyki części rzeczywistej przenikalności elektrycznej w zakresie częstotliwości pola pomiarowego od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$. Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na porównanie występującej dyspersji częstotliwościowej z wynikami opracowań dla materiałów BNO i BNTW. Charakterystyki $\varepsilon'(T)$ przedstawiono na Rys. 78.



Rys. 78. Zależność temperaturowa rzeczywistej części przenikalności elektrycznej ϵ' , ceramiki BNTW $1/4$, BNTW $1/2$ oraz BNTW $3/4$, w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$.

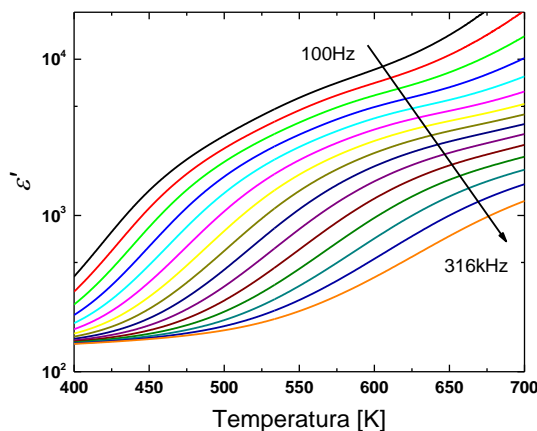
Analizując wykresy dla szerszego zakresu częstotliwości potwierdzono poprzednio przedstawione wnioski dla całego temperaturowego zakresu pomiarowego. Potwierdzono również, że widoczna dyspersja częstotliwościowa i brak dobrze zarysowanego maksimum ϵ'_{max} w badanym temperaturowym zakresie pomiarowym to cecha charakterystyczna dla materiałów BNO i BNTW, niezależnie od stężenia domieszek. Analiza temperaturowych przebiegów przenikalności elektrycznej wykonana dla częstotliwości pola pomiarowego $f = 10\text{ kHz}$ i $f = 1\text{MHz}$ wykazała, że przebieg $\epsilon'(T)$ dla składu BNTW $1/4$ jest bardziej zbliżony do przebiegu materiału bazowego, a przebieg składu BNTW $3/4$ do przebiegu materiału BNTW. Wniosek ten został zweryfikowany podczas pomiarów wykonanych w szerokim zakresie częstotliwości. Mianowicie, dokładna analiza otrzymanych charakterystyk pokazała, że anomalia występująca w materiałach BNO (dla pomiarów w polu o wysokiej częstotliwości, w pobliżu temperatury $T = 580\text{K}$ - Rys. 55b), nie ma odzwierciedlenia w przebiegach $\epsilon'(T)$ dla składu BNTW $1/4$. Wynika z tego, że jest to cecha indywidualna materiału BNO, a już niewielka ilość wprowadzonych domieszek powoduje jej zanikanie. Za inny przykład może posłużyć minimum ϵ'_{min} zarejestrowane dla materiałów BNTW (Rys. 62) (dla pomiarów w polu o niskiej częstotliwości, w pobliżu temperatury $T = 330\text{K}$). Taki przebieg nie jest obserwowalny dla żadnego z badanych składów pośrednich. Analogicznie, można przypuszczać, że zjawisko to jest cechą indywidualną materiału BNTW o pełnym stężeniu domieszek. Dla lepszego zobrazowania przebiegów w omawianych zakresach, charakterystyki $\epsilon'(T)$ w odpowiedniej skali przedstawione zostały na Rys. 79. Ze względu na duże podobieństwa, za przykład wybrano skład BNTW $1/4$.



Rys. 79. Zależność temperaturowa rzeczywistej części przenikalności elektrycznej ϵ' ceramiki BNTW $\frac{1}{4}$ w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$. Charakterystyka obrazuje brak omawianych anomalii, występujących w materiałach BNO i BNTW.

Ważnym pytaniem pozostaje, jak zmiana stężenia domieszek wpływa na silnie zależne od częstotliwości anomalie widoczne na przebiegach $\epsilon'(T)$ w wyższych temperaturach oraz czy w przypadku składów pośrednich również będą one miały pokrycie z efektami występującymi na temperaturowych przebiegach tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$. Jak wspomniano podczas analizy BNO i BNTW w poprzednim etapie pracy, odpowiadające za nie procesy związane są z relaksacją ładunku przestrzennego. Dla przypomnienia, anomalie te zostały zarejestrowane oraz szeroko opisane dla BNO (Rys. 55a) oraz BNTW (Rys. 63a) w I etapie pracy i charakteryzowały się monotonicznym, niemalejącym przebiegiem, objawiającym się „wyplaszczaniem” uzyskanych krzywych spowodowanym chwilowym spadkiem tempa wzrostu $\epsilon'(T)$ w wyższych zakresach temperatury. W przypadku przebiegów składów pośrednich analizowanych w tym etapie pracy (Rys. 78) zarejestrowano zbliżony efekt, którego nasilenie i obszar występowania zależne są od stężenia domieszek. Przebieg $\epsilon'(T)$ przejawiający w największym stopniu charakterystyczne cechy opisanego efektu obserwowalny jest dla składów BNTW $\frac{1}{2}$. Zakres temperaturowy spadku tempa wzrostu zaczyna się w granicach od $T = 575\text{K}$ do $T = 600\text{K}$ dla niskich częstotliwości i przesunął się ku wyższym temperaturom wraz ze wzrostem częstotliwości. Co istotne, omawiany zakres temperaturowy występowania anomalii mieści się pomiędzy tym uzyskanym dla materiału BNO (w pobliżu $T = 650\text{K}$), a tym uzyskanym dla materiału BNTW (w pobliżu $T = 500\text{K}$), co dodatkowo potwierdza wpływ modyfikatorów na obszar jej występowania. Z kolei dla składów BNTW $\frac{1}{4}$ efekt ten jest mniej wyeksponowany, co jest skutkiem dużego podobieństwa dyskusowanego przebiegu do przebiegu uzyskanego dla materiału bazowego BNO. Co więcej, również temperaturowy zakres jego występowania (w pobliżu $T = 630\text{K}$) przesunął się w tym przypadku w stronę wyższych temperatur i jest zbliżony do zakresu zarejestrowanego dla materiału BNO.

Przebiegiem charakteryzującym się omawianą anomalią wykazał się również skład BNTW $^{3/4}$. Wysoka skala uzyskanych wartości $\epsilon'(T)$ spowodowała, że efekt ten jest lepiej obserwowalny w skali logarymicznej (Rys. 80).

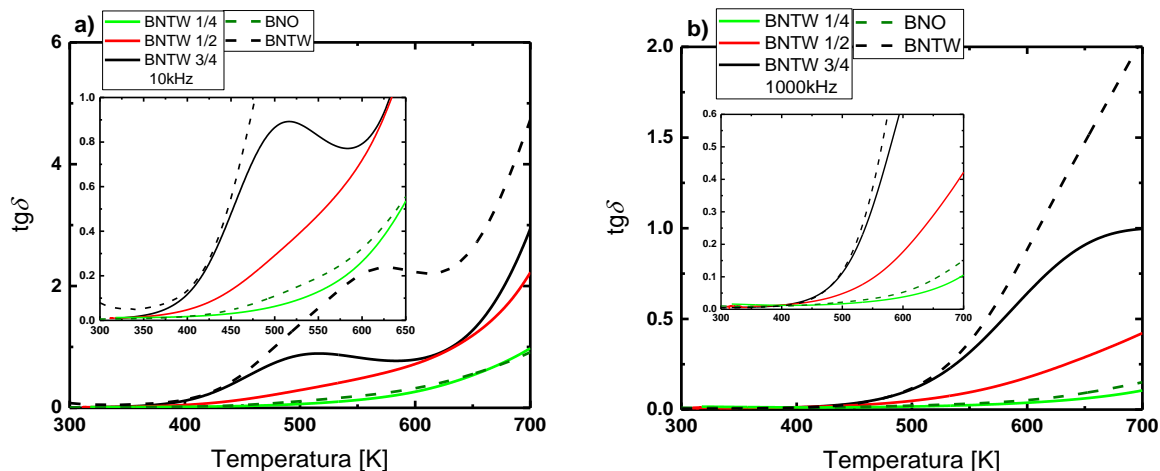


Rys. 80. Zależność temperaturowa rzeczywistej części przenikalności elektrycznej ϵ' ceramiki BNTW $^{3/4}$, w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 316\text{kHz}$, w skali logarymicznej.

Ukazana zależność $\epsilon'(T)$ wyraźnie pokazuje, że chociaż temperatura rozpoczęcia występowania anomalii jest zbliżona do tej uzyskanej dla składu BNTW $^{1/2}$ oraz dla materiału BNTW, to jednak temperaturowy zakres jej występowania pozostaje dużo szerszy. Znacznie większy jest również zarejestrowany zakres częstotliwości (od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 316\text{kHz}$). Dla porównania, w przypadku BNTW, górną granicą zakresu częstotliwościowego występowania anomalii były pomiary w polu o częstotliwości $f = 100\text{kHz}$. Takie zwiększenie zakresu częstotliwościowego jest istotne z punktu widzenia analizy przyczyn występowania omawianej anomalii. Za procesy w omawianym zakresie temperatur najprawdopodobniej odpowiada zgromadzony ładunek przestrzenny związany z lokalną niejednorodnością składu lub innymi defektami charakterystycznymi dla faz Aurivilliusa (między innymi wakansami tlenowymi). Nie można jednak wykluczyć, że dodatkowym wytłumaczeniem tego zjawiska może być fakt, że wraz ze wzrostem częstotliwości na całkowitą polaryzację składa się w szerszej mierze polaryzacja elektronowa, ponieważ dipole innych składowych polaryzacji nie są w stanie nadążyć za gwałtownymi zmianami częstotliwości przyłożonego pola elektrycznego [183-184].

Jak stwierdzono podczas analizy pomiarów dielektrycznych materiału BNTW w I etapie pracy, opisanym anomaliom na przebiegach $\epsilon'(T)$ powinny odpowiadać powiązane anomalie na przebiegach $\text{tg}\delta(T)$. Z tego względu, w kolejnym etapie opracowań przeprowadzono analizę uzyskanych charakterystyk temperaturowych tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$.

W pierwszym kroku dokonano pomiarów w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$. Uzyskane temperaturowe charakterystyki przedstawiono na Rys. 81. Rysunki wewnętrzne pokazują przebieg krzywych w powiększonej skali.



Rys. 81. Charakterystyki temperaturowe tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ składów BNO, BNTW $1/4$, BNTW $1/2$, BNTW $3/4$ oraz BNTW zmierzone w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ (a) oraz $f = 1\text{MHz}$ (b).

Analizując powyższe zależności $\text{tg}\delta(T)$ uzyskane dla składów pośrednich, można dostrzec podobieństwa do przebiegów $\text{tg}\delta(T)$ obserwowanych dla materiałów BNO i BNTW. Dobrze widoczne są również zmiany przebiegów względem ilości wprowadzonych do układu domieszek. Znaczące różnice widać przede wszystkim w przypadku temperatury rozpoczęcia gwałtownego wzrostu $\text{tg}\delta(T)$. W przypadku składu BNTW $3/4$, wzrost ten następuje w okolicach $T = 350\text{K}$ dla pomiarów przeprowadzonych w polu o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz w okolicach $T = 450\text{K}$ dla materiałów zmierzonych w polu o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$. Skład BNTW $1/2$ wykazuje wzrost w okolicach $T = 400\text{K}$ dla częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $T = 500\text{K}$ dla $f = 1\text{MHz}$. Z kolei BNTW $1/4$ charakteryzuje się wzrostem w okolicach $T = 450\text{K}$ dla częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $T = 600\text{K}$ dla $f = 1\text{MHz}$. Interpretując powyższe, można zauważyć, że wraz ze zwiększaniem stężenia tytanu i wolframu, zakres, w którym następuje wzrost tangensa kąta strat $\text{tg}\delta$ przesuwają się w kierunku niższych temperatur. Wniosek ten potwierdzają wyniki uzyskane w I etapie pracy podczas analizy materiałów BNO i BNTW (Rys. 56, 64), dla których omawiana zależność była obserwowana niezależnie od warunków technologicznych. Co ciekawe, efekt ten nie jest widoczny pomiędzy materiałem BNTW, a składem BNTW $3/4$, których temperatura rozpoczęcia wzrostu nie różni się znacznie od siebie. Podobne zjawisko zostało zaobserwowane w przypadku analizy charakterystyk $\epsilon'(T)$ w poprzedniej części tego podrozdziału. Zachodzi więc podejrzenie, że omawiany zakres temperaturowy, uzyskany dla składów BNTW $3/4$ i BNTW, jest zakresem granicznym, poniżej

którego gwałtowne wzrosty $\varepsilon'(T)$ i $\text{tg}\delta(T)$ dla badanej ceramiki nie zachodzą, niezależnie od stopnia stężenia domieszek i warunków technologicznych.

Ponadto, kształt przebiegu oraz intensywność obserwowanego wzrostu również wykazują zależność od koncentracji wprowadzonych domieszek. Jak się spodziewano, widoczne przebiegi pozostają w dużej zgodności z uzyskanymi charakterystykami temperaturowymi $\varepsilon'(T)$. Najszybszym tempem wzrostu oraz największymi wartościami $\text{tg}\delta$ charakteryzują się materiały BNTW oraz BNTW $\frac{3}{4}$. Wzrost ten jest stabilny tylko do pewnej temperatury, w której następuje chwilowe spowolnienie wzrostu ($f = 1\text{MHz}$) lub spadek mierzonej wielkości do wyraźnie zarysowanego lokalnego minimum $\text{tg}\delta_{\min}$, poprzedzającego ponowny, gwałtowny wzrost ($f = 10\text{kHz}$). Temperatura, w której występuje omawiany efekt dla BNTW $\frac{3}{4}$ mieści się w zakresie $T = 517\text{K} - 583\text{K}$ dla pomiarów w polu o niższej częstotliwości oraz w zakresie od $T = 650\text{K}$ dla pomiarów w polu o wyższej częstotliwości. Co warto zauważyć, w przypadku materiału BNTW zakres ten jest węższy oraz przesunięty w kierunku wyższych temperatur dla pomiarów w polu o niższej częstotliwości ($T = 575\text{K} - 610\text{K}$) oraz nie występuje dla pomiarów w polu o wyższej częstotliwości. Zaobserwowane minima lokalne nie występują w przypadku składów o mniejszym stężeniu domieszek, a sama anomalia zostanie szerzej wyjaśniona w kolejnym etapie opracowań.

Następnym krokiem było porównanie wartości $\text{tg}\delta$ uzyskanych dla temperatury pokojowej T_R oraz dla temperatury w górnej granicy zakresu pomiarowego ($T = 700\text{K}$). Wartości te przedstawiono w Tab. 25, dla wszystkich składów.

Tab. 25. Zestawienie wartości $\text{tg}\delta$ uzyskanych w temperaturze pokojowej T_R oraz w $T = 700\text{K}$, w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ oraz $f = 1\text{MHz}$, dla składów BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ i BNTW.

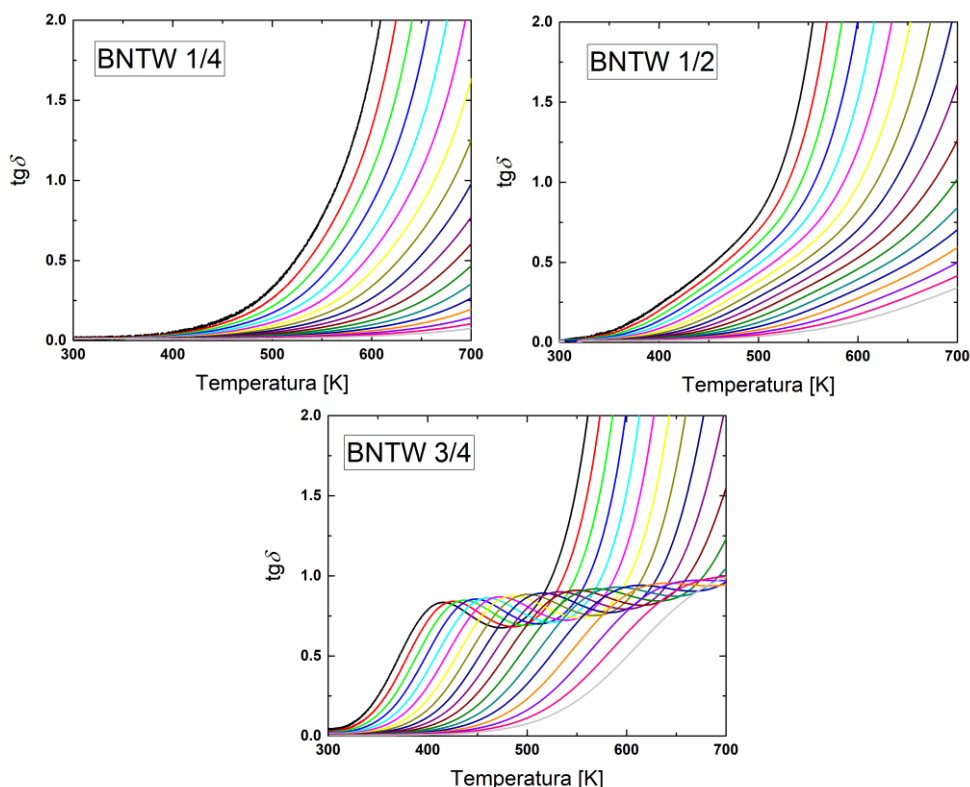
Skład	$\text{tg}\delta_{T_R}$		$\text{tg}\delta_{T=700\text{K}}$	
	$f = 10\text{kHz}$	$f = 1\text{MHz}$	$f = 10\text{kHz}$	$f = 1\text{MHz}$
BNO	0,0061	0,0101	0,9153	0,1511
BNTW $\frac{1}{4}$	0,0127	0,0161	0,9724	0,1063
BNTW $\frac{1}{2}$	0,0104	0,0096	2,1578	0,4158
BNTW $\frac{3}{4}$	0,0070	0,0056	2,9376	1,0007
BNTW	0,0830	0,0056	4,7312	2,0413

Zaprezentowane wartości $\text{tg}\delta$ wykazują silną zależność zarówno od stężenia domieszek, jak i częstotliwości przyłożonego pola pomiarowego. Biorąc pod uwagę samo stężenie

modyfikatorów w składach BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$ i BNTW $\frac{3}{4}$, można zauważyć, że wzrost zawartości jonów wolframu i tytanu skutkuje mniejszą wartością $\text{tg}\delta$ w temperaturze pokojowej. Trend ten pozostaje w zgodności z wartościami uzyskanych ε'_{T_r} (Tab. 22). Co istotne, materiały BNO oraz BNTW tylko częściowo wpasowują się w obserwowaną zależność, a zarejestrowane odstępstwa najprawdopodobniej mają związek z anomaliami występującymi w tych materiałach w pobliżu temperatury pokojowej. Przytoczone przebiegi $\text{tg}\delta(T)$ zostały szerzej przedstawione i opisane w poprzednim etapie pracy (Rys. 57b - BNO, Rys. 65a - BNTW). Największym odstępstwem wykazał się materiał BNTW dla pomiarów przeprowadzonych w polu o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$. W temperaturze pokojowej uzyskał on bowiem znacznie wyższe wartości $\text{tg}\delta_{T_r}$, w porównaniu do pozostałych składów. Należy więc stwierdzić, że nawet częściowe zmniejszenie ilości wprowadzonych domieszek skutkuje zanikiem obserwowanej w materiale BNTW anomalii i co za tym idzie, znacznie mniejszymi wartościami tangensa kąta strat dielektrycznych w omawianym zakresie temperaturowym. Z kolei najmniejszą wartością $\text{tg}\delta_{T_r}$ w polu o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ cechuje się materiał BNO. W tym przypadku można również zauważyć, że wartość ta nieznacznie wzrasta dla pomiarów w polu o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$. Podobną zależnością wykazał się jedynie skład pośredni BNTW $\frac{1}{4}$. Dalszy wzrost stężenia modyfikatorów skutkuje odwróceniem trendu, czego efektem jest obniżanie obserwowanych wartości $\text{tg}\delta_{T_r}$ wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego.

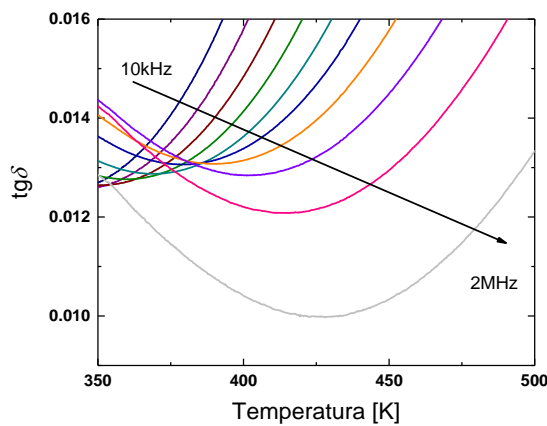
W górnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego zauważono, że zwiększając stężenie domieszek, znacznie wzrasta wartość $\text{tg}\delta_{T=700\text{K}}$, niezależnie od częstotliwości pola pomiarowego. Trend ten jest stabilny i dobrze widoczny w przypadku pomiarów w polu o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$. Natomiast dla pomiarów w polu o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ obserwuje się znaczne obniżenie wartości tangensa kąta strat w materiale BNTW $\frac{1}{4}$. Podejrzewa się, że na tempo wzrostu opisywanych przebiegów, a co za tym idzie, na wartości $\text{tg}\delta(T)$ uzyskane w górnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego, duży wpływ wywierają występujące w składach BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW ekstrema lokalne (Rys. 81).

W celu dokładniejszego zbadania zależności wartości $\text{tg}\delta$ od częstotliwości dla poszczególnych składów oraz określenia charakteru procesów odpowiedzialnych za obserwowane efekty na przedstawionych przebiegach $\text{tg}\delta(T)$, w kolejnym kroku przeprowadzono badania temperaturowych charakterystyk tangensa kąta strat w szerszym zakresie częstotliwości (od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$). Uzyskane wyniki w formie zależności $\text{tg}\delta(T)$ przedstawiono na Rys. 82.



Rys. 82. Temperaturowa zależność tangensa kąta strat $\text{tg}\delta$ ceramiki BNTW $1/4$, BNTW $1/2$ oraz BNTW $3/4$, zmierzona w polu pomiarowym o częstotliwości z zakresu od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$.

Analizując przedstawione charakterystyki w szerokim zakresie częstotliwości, można potwierdzić, że obserwowana dyspersja częstotliwościowa i widoczne na przebiegach anomalie składów pośrednich odbiegają od tych obserwowanych dla materiałów BNO (Rys. 57a) oraz BNTW (Rys. 65a) i są w znacznym stopniu zależne od stężenia domieszek. Ważną kwestią pozostaje więc porównanie obserwowanych przebiegów i ich zmian w stosunku do materiałów analizowanych w pierwszym etapie pracy. Zaobserwowana i opisana dla materiału BNO anomalia występująca w dolnych granicach badanego zakresu temperaturowego (Rys. 57b), zauważalna jest również w przypadku składu pośredniego BNTW $1/4$ (Rys. 83), nie występuje natomiast na przebiegach pozostałych składów pośrednich. Dla przypomnienia, procesy odpowiedzialne za występowanie w omawianym zakresie temperatury minimów lokalnych $\text{tg}\delta_{\min}$, na przebiegach BNO, wykazały charakter aktywacyjny w zakresie wysokich częstotliwości pola pomiarowego.



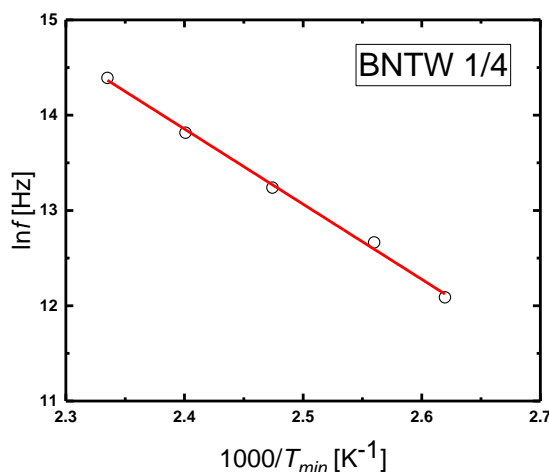
Rys. 83. Zależność temperaturowa tangensa kąta strat $\text{tg}\delta$ ceramiki BNTW $\frac{1}{4}$ w zakresie częstotliwości od $f = 10\text{kHz}$ do $f = 2\text{MHz}$ w powiększonej skali.

Ponadto, anomalie występujące w przypadku materiału BNTW, opisane szerzej w poprzednim dziale (Rys. 65a – anomalia I, II, III), w większości nie występują w składach pośrednich. Zaobserwować można jedynie anomalię charakteryzującą się występowaniem dobrze zarysowanych ekstremów lokalnych $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ oraz $\text{tg}\delta_{\text{min}}$ na przebiegach BNTW $\frac{3}{4}$. Ekstrema te cechują się szeregiem podobieństw w stosunku do tych uzyskanych w materiale BNTW, co sugeruje zbieżne przyczyny zachodzących w tym zakresie temperaturowym procesów. Dla przypomnienia, omawiana anomalia w materiale BNTW cechowała się charakterem aktywacyjnym powiązaniem z relaksacją wakansów tlenowych i wysoką przewodnością jonową tych materiałów. Obserwowane ekstrema lokalne nie występują dla pozostałych składów pośrednich.

Biorąc pod uwagę charakter obu przedstawionych anomalii w materiałach BNO oraz BNTW, istotnym pozostaje sprawdzenie, czy obserwowane w omawianych zakresach analogiczne przebiegi składów pośrednich BNTW $\frac{1}{4}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$ również mają charakter aktywacyjny.

W pierwszej kolejności sprawdzono zależności obserwowanych minimów lokalnych $\text{tg}\delta_{\text{min}}$ na przebiegach ceramiki BNTW $\frac{1}{4}$ (Rys. 83) i porównano je z wynikami otrzymanymi dla materiału bazowego BNO (Rys. 57b). Omawiane minima na przebiegach materiału BNTW $\frac{1}{4}$ zaobserwowano w zakresie częstotliwości od $f = 180\text{kHz}$ do $f = 2\text{MHz}$, podczas gdy w materiale bazowym zakres ich występowania mieścił się w zakresie częstotliwości od $f = 56\text{kHz}$ do $f = 2\text{MHz}$. W celu dalszego porównania obu przebiegów wyliczono stopień dyspersji ΔT_{min} oraz $\Delta \text{tg}\delta_{\text{min}}$. Wielkości te zostały zdefiniowane w podrozdziale 4.2.3.1 na podstawie wzorów (46) oraz (47). Następnie sprawdzono czy omawiane minima mają charakter aktywacyjny. W tym celu wykreślono zależności logarytmu naturalnego z częstotliwości pola pomiarowego w funkcji odwrotności temperatury $1000/T_{\text{min}}$ (K^{-1}), w której występują

omawiane minima $\text{tg}\delta_{\min}$ (Rys. 84). Ich liniowy charakter potwierdził związek z procesami aktywacyjnymi. W oparciu o wspomnianą już wcześniej zależność Arrheniusa (48) wyliczono energię aktywacji dla tego procesu. Otrzymane wyniki skorelowano z wartościami stopnia dyspersji i zebrano razem z wynikami dla materiału BNO w Tab. 26.



Rys. 84. Logarytm naturalny częstotliwości pomiarowej $\ln f$ w funkcji odwrotności temperatur bezwzględnych $1000/T_{\min}$ (K^{-1}), przy których występują minima na krzywych $\text{tg}\delta(T)$, dla ceramiki BNTW $1/4$.

Tab. 26. Zestawienie wartości wyliczonego stopnia dyspersji temperatury T_{\min} oraz tangensa kąta strat $\text{tg}\delta_{\min}$ wraz z energią aktywacji dla materiałów BNO oraz BNTW $1/4$.

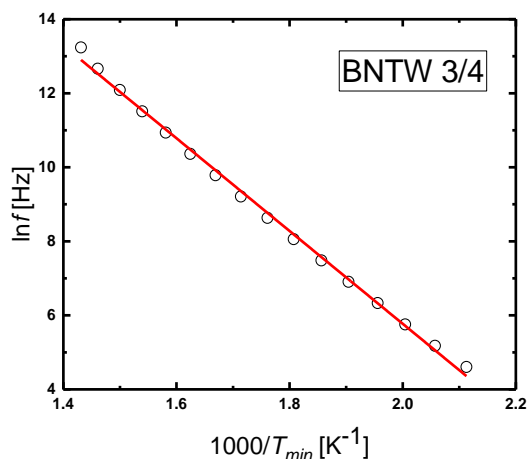
Skład	ΔT_{\min} [K]	$\Delta \text{tg}\delta_{\min}$	Temperaturowy zakres występowania minimów $\text{tg}\delta_{\min}$ [K]	E_a [eV]
BNO	45	0,0025	318 - 363	0,74
BNTW $1/4$	46	0,0031	382 - 428	0,68

Uzyskany stopień dyspersji ΔT_{\min} dla obu materiałów jest bardzo zbliżony, a stopień dyspersji tangensa kąta strat $\Delta \text{tg}\delta_{\min}$ jest nieznacznie większy dla składu BNTW $1/4$. Wprowadzenie do układu domieszek tytanu i wolframu spowodowało nieznaczne obniżenie wyliczonej energii aktywacji oraz przesunięcie zakresu temperaturowego występowania procesów aktywacyjnych w kierunku wyższych temperatur.

W kolejnym kroku sprawdzono zależności obserwowanych, dobrze zarysowanych ekstremów lokalnych $\text{tg}\delta_{\min}$ oraz $\text{tg}\delta_{\max}$ na przebiegach ceramiki BNTW $3/4$ (Rys. 82) i porównano je z wynikami otrzymanymi w poprzednim etapie pracy dla materiału BNTW (Rys. 65a). Zauważono, że wraz ze zwiększaniem się częstotliwości, temperaturowy zakres ich występowania przesuwa się ku wyższym wartościom, a sama wartość $\text{tg}\delta$ nieznacznie wzrasta.

Przykładowo, dla częstotliwości $f = 100\text{Hz}$, $\text{tg}\delta_{\max}$ obserwowany jest w temperaturze $T = 416\text{K}$, a $\text{tg}\delta_{\min}$ w $T = 473\text{K}$. Z kolei zakres temperaturowy występowania ekstremów na przebiegach BNTW w polu o częstotliwości $f = 100\text{Hz}$ wynosił od $T = 454\text{K}$ do $T = 508\text{K}$. Jak można zaobserwować, również w tym wypadku mniejszy stopień stężenia wprowadzonych domieszek powoduje przesunięcie temperaturowego zakresu występowania anomalii w kierunku niższych temperatur. Zmniejszenie koncentracji domieszek dodatkowo ponad dwukrotnie redukuje obserwowaną wartość tangensa kąta strat dielektrycznych w tym zakresie. Przykładowo, dla częstotliwości $f = 100\text{Hz}$, obserwowane maksimum w materiale BNTW $\frac{3}{4}$ osiąga wartość $\text{tg}\delta_{\max} = 0,83$, a w BNTW $\text{tg}\delta_{\max} = 2,06$. Warto również zauważyć, że częstotliwościowy zakres występowania anomalii również uległ zmianie wraz ze zmniejszeniem stężenia domieszek. Dla materiału BNTW lokalne ekstrema ujawniają się w zakresie niskich częstotliwości (do $f = 5,5\text{kHz}$), podczas gdy skład BNTW $\frac{3}{4}$ charakteryzuje się znacznie szerszym zakresem ich występowania (do $f = 560\text{kHz}$). Takie zwiększenie nasilenia zachodzących procesów w omawianym zakresie ma swoje odzwierciedlenie również w obserwowalnej anomalii na przebiegach $\varepsilon'(T)$ składu BNTW $\frac{3}{4}$ (Rys. 80), która charakteryzuje się znacznie większymi zakresami występowania tego zjawiska (zarówno temperaturowymi jak i częstotliwościowymi), w porównaniu do pozostałych składów. Jak wspomniano podczas analizy przebiegów BNTW w poprzednim etapie pracy, występowanie powiązanych ze sobą anomalii na przebiegach $\varepsilon'(T)$ oraz $\text{tg}\delta(T)$ jest typowe dla procesów relaksacyjnych w omawianych materiałach. Widoczne jest również charakterystyczne dla tego zjawiska przesunięcie jego występowania w kierunku niższych temperatur na przebiegach $\text{tg}\delta(T)$ w porównaniu do przebiegów $\varepsilon'(T)$.

Następnym krokiem było porównanie nasilenia wspomnianej dyspersji częstotliwościowej w stosunku do tej obserwowanej w materiałach BNTW, jak również potwierdzenie charakteru aktywacyjnego omawianych ekstremów. Wykres zależności logarytmu naturalnego z częstotliwości pola pomiarowego w funkcji odwrotności temperatury $1000/T_{\min}$ (K^{-1}) potwierdzający aktywacyjny charakter procesów zachodzących w materiale przedstawiono na Rys. 85, a zastosowana zależność Arrheniusa (48) pozwoliła na obliczenie energii aktywacji. Wyliczoną energię aktywacji E_a , stopnie dyspersji temperatury ΔT_{\max} (50) oraz tangensa kąta strat $\Delta \text{tg}\delta_{\max}$ (51) zestawiono w Tab. 27, razem z wielkościami uzyskanymi dla materiału BNTW wytworzonego w tych samych warunkach technologicznych.



Rys. 85. Logarytm naturalny częstotliwości pomiarowej $\ln f$ w funkcji odwrotności temperatur bezwzględnych $1000/T_{min}$ (K^{-1}), przy których występują minima na krzywych $\text{tg}\delta(T)$, dla ceramiki BNTW $3/4$.

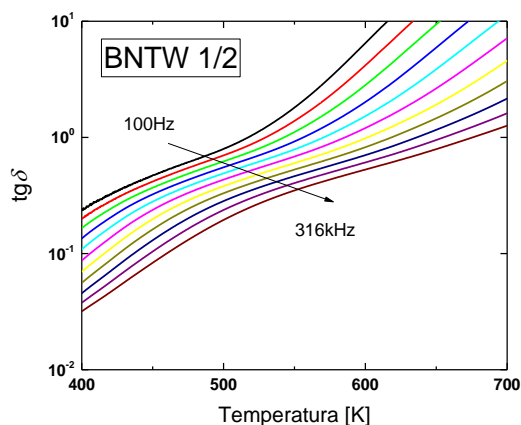
Tab. 27. Zestawienie wartości wyliczonego stopnia dyspersji temperatury T_{max} oraz tangensa kąta strat $\text{tg}\delta_{max}$ dla ceramiki BNTW $3/4$ oraz dla materiału BNTW.

Skład	ΔT_{max} [K]	$\Delta \text{tg}\delta_{max}$	Temperaturowy zakres występowania minimów $\text{tg}\delta_{min}$ [K]	E_a [eV]
BNTW	143	0,280	508 - 625	1,19
BNTW $3/4$	259	0,137	473 - 699	1,08

Analizując powyższe dane, należy zauważyć, że dla materiału o mniejszym stężeniu domieszek stopień dyspersji temperaturowej ΔT_{max} jest prawie dwukrotnie wyższy, a stopień dyspersji tangensa kąta strat $\Delta \text{tg}\delta_{max}$ ponad dwukrotnie mniejszy. Wyliczona energia aktywacji dla materiału BNTW $3/4$ spadła nieznacznie do poziomu $E_a = 1,08\text{eV}$. Otrzymane wyniki, wraz z wnioskami dla zależności $\varepsilon'(T)$, potwierdzają zasugerowaną zależność nasilenia anomalii od stężenia modyfikatorów.

Warto nadmienić, że chociaż w składach BNTW $1/4$ oraz BNTW $1/2$ w zakresie temperatur od $T = 470\text{K}$ do $T = 700\text{K}$ nie występują silnie zarysowane ekstrema lokalne, to na przedstawionych przebiegach $\varepsilon'(T)$ (Rys. 78) widać nieznaczne przegięcie sugerujące obecność procesów relaksacyjnych związanych z obecnością ładunku przestrzennego (w tym wakansów tlenowych). Jednakże nasilenie tych procesów jest znacznie mniejsze w porównaniu do składów o większej koncentracji domieszek. Tezę tę potwierdza przykładowy przebieg $\text{tg}\delta(T)$ ceramiki BNTW $1/2$ przedstawiony w skali logarytmicznej (Rys. 86). Podobnie do przebiegów $\varepsilon'(T)$, obserwowalny przebieg ma charakter monotoniczny niemalejący z charakterystycznym

„wyplaszczaniem” uzyskanych krzywych na skutek chwilowego spadku tempa wzrostu ϵ' . Materiał BNTW $\frac{1}{4}$ charakteryzuje się analogicznym przebiegiem.



Rys. 86. Zależność temperaturowa tangensa kąta strat $tg\delta$ ceramiki BNTW $\frac{1}{2}$, w zakresie częstotliwości od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 316\text{kHz}$, w skali logarytmicznej.

Za dodatkowy argument może posłużyć fakt, że część zależności wykazanych pomiędzy przebiegami BNTW $\frac{3}{4}$ a BNTW jest obserwowalna również w pozostałych składach. Temperaturowy zakres występowania anomalii pokrywa się z zakresem obserwowalnym dla BNTW oraz BNTW $\frac{3}{4}$ i również przesunęła się ku wyższym zakresom temperatury wraz ze wzrostem częstotliwości. Co więcej, potwierdzono zależność zarejestrowanych przebiegów $tg\delta(T)$ z odpowiadającymi im przebiegami $\epsilon'(T)$. Zarejestrowano przesunięcie temperaturowego zakresu występowania anomalii na przebiegach $tg\delta(T)$ w stronę niższych wartości, w stosunku do przebiegów $\epsilon'(T)$. Mimo to należy stwierdzić, że w temperaturowym zakresie omawianej anomalii przebiegi składów pośrednich BNTW $\frac{1}{2}$ oraz BNTW $\frac{1}{4}$ bardziej przypominają przebiegi uzyskane dla materiału BNO.

Podsumowując, wyniki pomiarów i ich szczegółowa analiza pozwoliły na określenie wpływu stężenia wprowadzonych domieszek na właściwości dielektryczne, a mianowicie na zależność przenikalności elektrycznej ϵ' oraz tangensa kąta strat $tg\delta$ od temperatury. Analiza wykazała, że na omawianych przebiegach można wyodrębnić obszary niewielkiego, jednostajnego wzrostu w niskich zakresach temperatury oraz obszary dynamicznego wzrostu w wyższych zakresach temperatury. Wykazano, że temperaturowy zakres występowania wyżej wymienionych obszarów, a także krańcowe wartości ϵ' i $tg\delta$ (określone w temperaturze pokojowej T_R oraz w temperaturze $T = 700\text{K}$) silnie zależą od stężenia wprowadzonych domieszek.

Analizując przedstawione przebiegi w temperaturze pokojowej można zaobserwować, że niewielka ilość wprowadzonych domieszek do materiału bazowego zwiększa przenikalność

elektryczną, a dopiero dalszy wzrost ich stężenia prowadzi do jej spadku. W efekcie to materiały BNTW $\frac{1}{4}$ posiadają najwyższe wartości ϵ' w temperaturze pokojowej, przy jednoczesnym, nieznacznym wzroście strat dielektrycznych. Co więcej, wyniki pomiarów przeprowadzonych w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ uwiaryściły, że wszystkie badane składy pośrednie wykazują znacznie mniejsze wartości strat dielektrycznych w temperaturze pokojowej w porównaniu do materiału BNTW. Z kolei analiza pomiarów wykonanych w polu o częstotliwości $f = 1\text{MHz}$ dowiodła, że również skład BNTW $\frac{3}{4}$, charakteryzujący się dwukrotnie większymi wartościami przenikalności elektrycznej w temperaturze pokojowej (w porównaniu do materiału o pełnym stężeniu domieszek BNTW), nie posiada proporcjonalnie zwiększonych wartości strat dielektrycznych.

W tym momencie warto nadmienić, że w materiałach wykorzystywanych w aplikacjach elektronicznych szczególnie kluczowe są właściwości dielektryczne w temperaturach z zakresu $T = 323\text{K} - 373\text{K}$. Z tego względu sprawdzono, czy udowodnione polepszenie właściwości dielektrycznych składów pośrednich w temperaturze pokojowej ma swoje odzwierciedlenie również w tym zakresie temperatur. Uzyskane wartości przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat dla temperatur $T = 343\text{K}$ oraz $T = 373\text{K}$ zmierzonych w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ przedstawiono w Tab. 28. Obserwowalny jest wzrost przenikalności elektrycznej składów pośrednich, w stosunku do materiału BNTW, przy jednoczesnym znacznym spadku tangensa kąta strat dielektrycznych, dla obu temperatur. Zestawione wyniki potwierdzają korzystniejsze właściwości dielektryczne składów pośrednich w standardowych temperaturach używania urządzeń elektronicznych.

Tab. 28. Zestawienie wartości ϵ' oraz $\text{tg}\delta$ uzyskanych w temperaturach $T = 323\text{K}$ oraz $T = 373\text{K}$, w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$, dla składów BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ i BNTW.

Skład	$\epsilon'_{T=323\text{K}}$	$\text{tg}\delta_{T=323\text{K}}$	$\epsilon'_{T=373\text{K}}$	$\text{tg}\delta_{T=373\text{K}}$
BNO	224	0,0067	234	0,0120
BNTW $\frac{1}{4}$	250	0,0125	259	0,0139
BNTW $\frac{1}{2}$	211	0,0115	227	0,0259
BNTW $\frac{3}{4}$	142	0,0092	152	0,0429
BNTW	73	0,0526	76	0,0741

Dobrze obserwowalne jest również przesunięcie występowania obszaru gwałtownego wzrostu w kierunku niższych temperatur wraz ze wzrostem stężenia domieszek. Jednak to skład BNTW $\frac{3}{4}$ charakteryzuje się występowaniem omawianego wzrostu w najniższych

temperaturach. Między innymi z tego względu materiał ten wykazuje znacznie większą wartość ε' uzyskaną w górnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego w przypadku pomiarów w polach o wysokich częstotliwościach, jednocześnie wykazując dwukrotnie mniejsze wartości tangensa kąta strat dielektrycznych, w porównaniu do materiału o pełnym stężeniu domieszek (BNTW). Pozostałe składy pośrednie również wykazują lepsze właściwości dielektryczne w tych warunkach pomiarowych. Materiał BNTW $\frac{1}{4}$ charakteryzuje się najmniejszymi wartościami tangensa kąta strat, a ceramika BNTW $\frac{1}{2}$ wykazuje większą przenikalność elektryczną w porównaniu do materiału BNTW.

Warto również podkreślić, że na temperaturowych przebiegach $\text{tg}\delta(T)$ dla składów BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW zarysowują się wyraźne ekstrema lokalne $\text{tg}\delta_{\min}$ oraz $\text{tg}\delta_{\max}$. Ekstrema te, mające swoje podłoże w procesach o charakterze aktywacyjnym, również wykazały zależność od stężenia domieszek. W przypadku materiału zawierającego mniejszą ilość wolframu i tytanu (BNTW $\frac{3}{4}$) zauważalne jest przesunięcie temperaturowego zakresu ich występowania w kierunku niższych wartości. Ponadto składy o mniejszej zawartości modyfikatorów charakteryzują się ekstremami o znacznie poszerzonym, pod względem temperatury i częstotliwości, obszarze występowania. Stężenie domieszek wpłynęło również na energię aktywacji procesów odpowiedzialnych za obecność ekstremów lokalnych. Mianowicie, energia ta miała większą wartość dla materiału o maksymalnej zawartości domieszek.

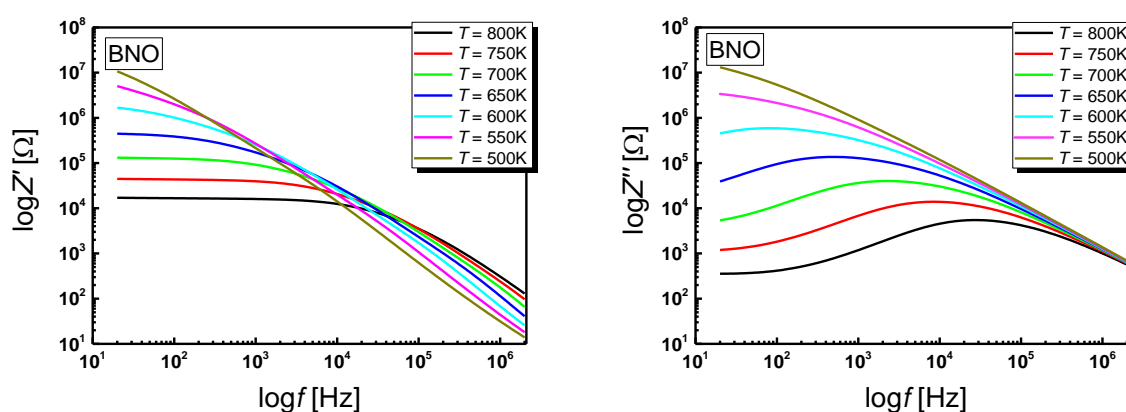
Biorąc pod uwagę powyższe wnioski należy stwierdzić, że składy pośrednie, mimo pozornych podobieństw do materiałów o skrajnych stężeniach domieszek, charakteryzują się nieznacznie lepszymi właściwościami dielektrycznymi, co bardziej predysponuje je do aplikacji elektronicznych.

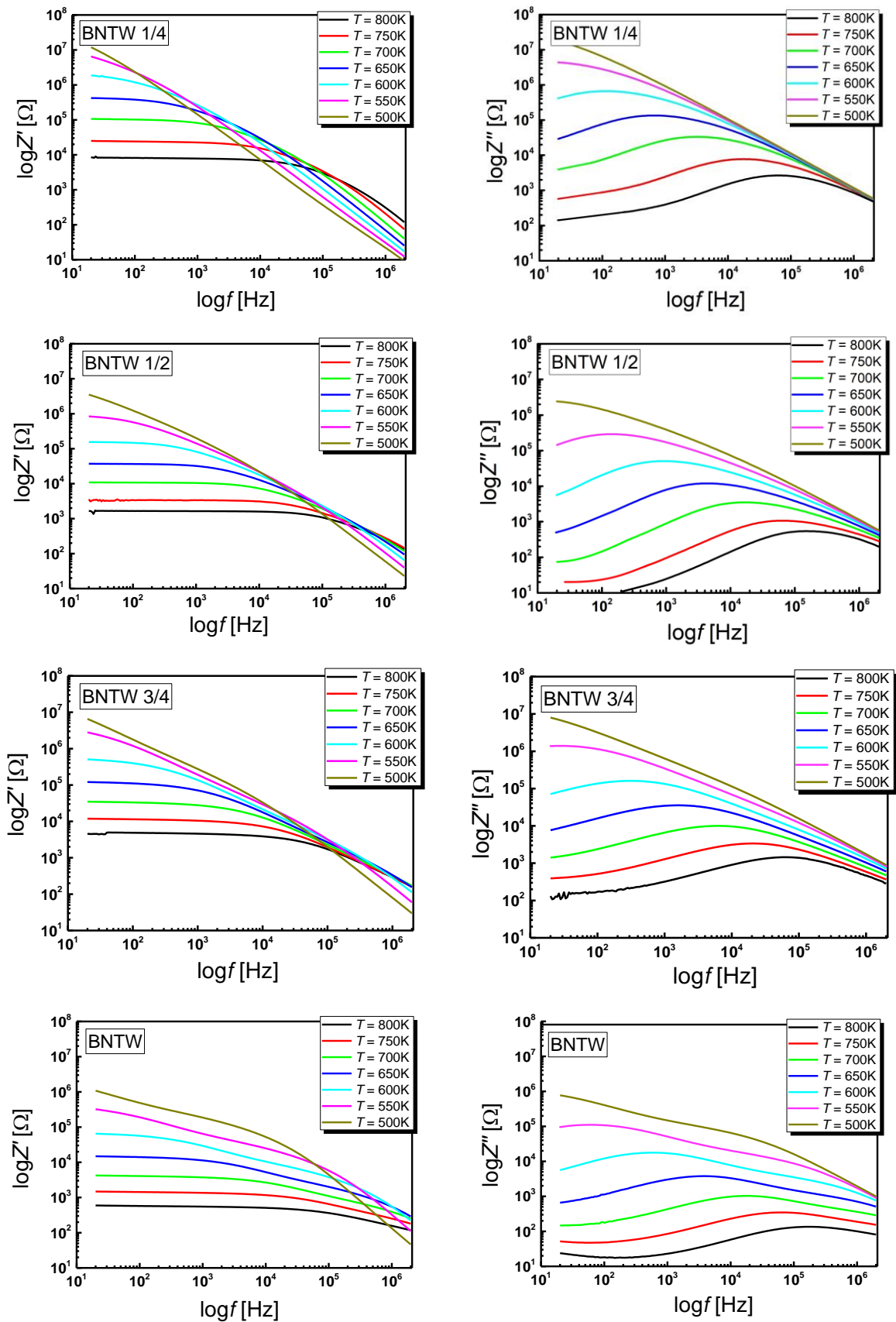
4.4 Wpływ jonów tytanu i wolframu na właściwości elektryczne ceramiki

$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$

W tym etapie pracy przeprowadzono analizę właściwości elektrycznych posługując się metodą spektroskopii impedancyjnej. Dodatkowo wykonano badania przewodnictwa stałoprądowego. Pomiary przeprowadzono przy użyciu układu pomiarowego opisanego w rozdziale 2.3.6. Jak wspomniano w części teoretycznej, ziarna oraz obszary międzyziarnowe charakteryzują się odmienną aktywnością elektryczną. Dokładne zbadanie tych zależności jest istotne zwłaszcza w przypadku materiałów, których zmiana mikrostruktury jest efektem wprowadzenia do układu domieszki. W rozdziale 4.3.1 wykazano, jak znaczna jest zmiana morfologii omawianych w niniejszej pracy materiałów pod wpływem wzrostu stężenia domieszek wolframu i tytanu. Przeprowadzona analiza pozwoliła na uzyskanie informacji o właściwościach elektrycznych komponentów mikrostruktury, a mianowicie przewodnictwie elektrycznym materiału jako całości, a także przewodnictwie i pojemności wnętrza ziaren i obszarów granicznych. Zestawienie uzyskanych wyników dla materiałów BNO, BNTW oraz składów pośrednich pozwoliło na szczegółowe określenie wpływu stężenia wprowadzonej domieszki na omawiane właściwości oraz zaproponowanie modelu przewodnictwa elektrycznego tych materiałów.

W pierwszym kroku badań impedancyjnych przeanalizowano uzyskane widma impedancyjne w formie zależności części rzeczywistej i urojonej impedancji w funkcji częstotliwości pola pomiarowego z zakresu od $f = 20\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$ (Rys. 87).





Rys. 87. Zależność częstotliwościowa rzeczywistej i urojonej składowej impedancji ceramiki BNO, BNTW $1/4$, BNTW $1/2$, BNTW $3/4$ oraz BNTW zmierzona w wybranych temperaturach z zakresu od $T = 500K$ do $T = 800K$.

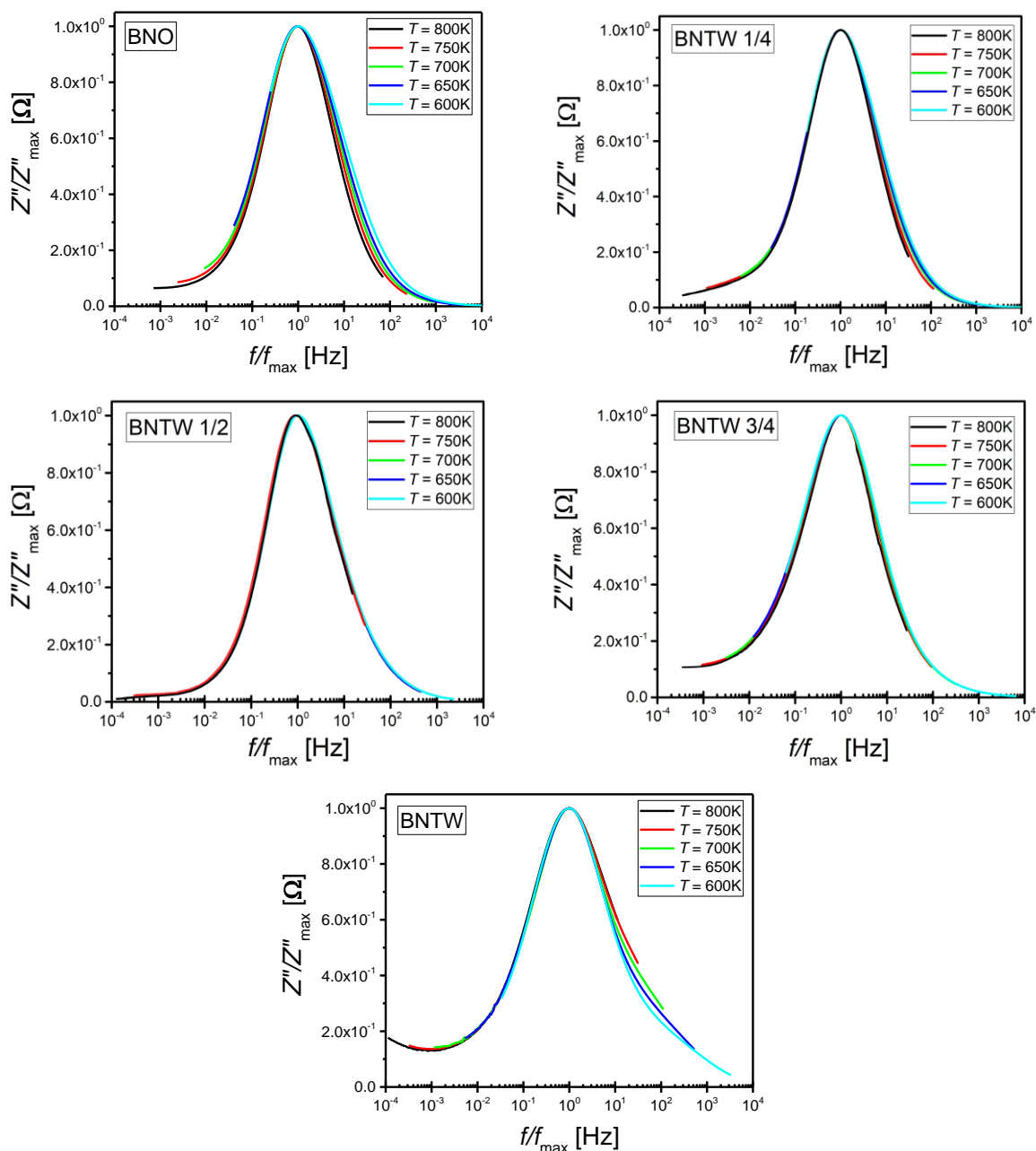
Przebieg krzywych na charakterystykach $\log Z'(\log f)$ wskazuje jednoznacznie na wzrost przewodnictwa elektrycznego w wyższych temperaturach. Wyraźnie obserwowalne jest zmniejszenie wartości rzeczywistej części impedancji w niskich częstotliwościach wraz ze wzrostem temperatury dla wszystkich badanych składów [185]. Ponadto, wyraźnie widoczny jest podział przebiegów na dwa obszary. Pierwszy obszar występuje w zakresie niskich częstotliwości i charakteryzuje się niewielką zależnością części rzeczywistej impedancji od częstotliwości. Zakres tego obszaru zwiększa się wraz z temperaturą niezależnie od badanego składu. Efekt ten nie jest obserwowalny w zakresie niższych temperatur (do około $T = 550\text{K}$, $T = 600\text{K}$ w zależności od stężenia domieszki). Drugi obszar charakteryzuje się silną dyspersją Z' . W obszarze tym wartości rzeczywistej części impedancji gwałtownie maleją wraz ze wzrostem częstotliwości. Warto nadmienić, że zakres występowania tego obszaru zmniejsza się na korzyść obszaru pierwszego wraz ze wzrostem temperatury. Przedstawione przebiegi $\log Z'(\log f)$ wykazują również zależność od stężenia domieszki. Stopniowe zwiększanie stężenia tytanu i wolframu powoduje wyraźny spadek wartości Z' w zakresie występowania pierwszego obszaru dla wszystkich zmierzonych temperatur. Świadczy to o zwiększaniu się przewodnictwa elektrycznego wraz ze wzrostem stężenia domieszki. Gwałtowny spadek rzeczywistej części impedancji w obszarze drugim jest wyraźnie słabszy dla materiałów o zwiększonym stężeniu domieszki.

Analizując wykresy urojonej części impedancji Z'' również można zauważyć, związany ze zmniejszaniem się oporności, znaczny spadek wartości Z'' wraz ze wzrostem temperatury.

Dodatkowo można zaobserwować, że widoczna w niższych częstotliwościach dyspersja temperaturowa zanika w wyższych częstotliwościach, gdzie krzywe zbliżają się do siebie niezależnie od temperatury. Autorzy prac [186, 187] tłumaczą takie zachowanie nagromadzeniem ładunku przestrzennego, a autorzy pracy [188] dodatkowo jego polaryzacją. Pozostaje to w dobrej zgodności z anomaliami omawianymi w rozdziale 4.3.3 również odzwierciedlającymi obecność wspomnianego ładunku. Zauważalne są także rozmyte maksima Z''_{\max} w częstotliwości f_{\max} . Maksima te przesuwają się ku wyższym wartościom częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury, co świadczy o obecności procesu relaksacyjnego zależnego od temperatury [188]. Obserwowalne przesunięcie jest prawdopodobnie skutkiem zwiększenia szybkości nośników ładunku przestrzennego i zmniejszenia się relaksacji ładunków ruchomych pod wpływem zwiększonej temperatury [189]. Warto zauważyć, że omawiane maksima charakteryzują się szerokością połówkową (FWHM) znacznie większą od 1,2 dekady i tym samym nie pasują do modelu Debye'a. Dokładna weryfikacja zależności szerokości połówkowej obserwowalnego maksimum od temperatury zostanie przedstawiona

w późniejszym etapie opracowań. Takie odstępstwo powiązane jest z mikrostrukturą materiałów, charakteryzującą się występowaniem ziaren oraz granic ziarnowych [189]. Przeprowadzone wcześniej badania morfologii (4.3.1) potwierdzają ten fakt. Omawiane zależności wykazują również zmiany pod wpływem stężenia domieszki. Zaobserwowano analogiczny do przebiegów części rzeczywistej impedancji spadek wartości Z'' związany ze zmniejszaniem się oporności pod wpływem zwiększonej koncentracji modyfikatorów. Przytoczone wcześniej maksimum lokalne Z''_{\max} również wykazuje zależność od stężenia jonów tytanu i wolframu w materiale. Wraz ze wzrostem ich stężenia zarejestrowane maksimum przesuwa się ku wyższym częstotliwościom. Niewielkie odstępstwo od tego trendu wykazuje materiał BNTW $\frac{3}{4}$. Można to wytłumaczyć faktem występowania większej ilości ziaren w kształcie płytek, których granice są wyraźnie lepiej wyeksponowane. W efekcie granice międzyziarnowe stają się obszarami bardziej aktywnymi elektrycznie. Autorzy pracy [190] wskazują, że obserwowane pod wpływem wzrostu stężenia domieszki przesunięcie Z''_{\max} sugeruje zwiększoną koncentrację ładunku przestrzennego (najprawdopodobniej w postaci wakansów tlenowych), co w efekcie prowadzi do krótszych czasów relaksacji. Warto również zauważyć, że przytoczona wcześniej tendencja do zbliżania się do siebie krzywych w wyższych częstotliwościach, związana z kumulacją ładunku przestrzennego w skutek zaniku jego polaryzacji, słabnie wraz ze wzrostem stężenia domieszki. Efekt ten pokrywa się z wynikami badań dielektrycznych, podczas których zaobserwowano procesy relaksacyjne wywołane polaryzacją ładunku przestrzennego i związane z relaksacją wakansów tlenowych tylko dla niższych częstotliwości. Wakanse tlenowe są jedynymi wysoce mobilnymi defektami jonowymi w strukturach perowskitopodobnych. Z tego względu wzrost ruchliwości tych defektów, sprzyjających powstawaniu ładunku przestrzennego, skutkuje mniejszym czasem relaksacji [190]. Autorzy pracy [93] wskazują, że efekt ten jest główną przyczyną wysokiego przewodnictwa elektrycznego w materiałach BNTW.

W kolejnym kroku przeprowadzona została normalizacja krzywych części urojonej impedancji w celu dokładnego sprawdzenia zależności przebiegu i kształtu uzyskanych maksimów Z''_{\max} od temperatury. Wykreślone w ten sposób zależności Z''/Z''_{\max} w funkcji f/f_{\max} przedstawiono na Rys. 88.



Rys. 88. Znormalizowana część urojona impedancji Z''/Z''_{max} ceramiki BNO, BNTW $1/4$, BNTW $1/2$, BNTW $3/4$ oraz BNTW.

Uzyskane wykresy dla składów pośrednich wykazują niemal całkowite pokrywanie się krzywych w zakresach częstotliwości zarówno poniżej, jak i powyżej f_{max} . Takie przebiegi sugerują, że omawiana wcześniej szerokość połówkowa maksimum Z''_{max} jest niezależna od temperatury. Omawiana zależność występuje w przypadku materiałów o skrajnych stężeniach domieszki. Jest ona jednak znikoma. Co ciekawe, szerokość połówkowa Z''_{max} obserwowana na przebiegach materiału BNO zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury, podczas gdy szerokość połówkowa na przebiegach materiału BNTW jest mniejsza dla niższych temperatur. Niemniej jednak, wykazana asymetria może być związana z procesami elektrycznymi

o rozłożonym czasie relaksacji, tj. związanymi z przytoczoną wcześniej obecnością w badanym materiale elektronów i ruchliwych ładunków w niskich temperaturach oraz defektów w wysokich temperaturach [188, 191].

Przed podjęciem dalszych kroków analizy wyników spektroskopii impedancyjnej należało zweryfikować ich spójność. W tym celu przeprowadzono test Kramersa – Kroninga (K-K) [192,193], który polega na wykreśleniu w formie residuów względnych różnic pomiędzy wartością zmierzoną i obliczoną dla części rzeczywistej i urojonej impedancji [194]. Obliczenia sprowadzają się do wyznaczenia częstotliwościowej zależności części rzeczywistej impedancji Z' w oparciu o znajomość częstotliwościowej zależności części urojonej Z'' (52) i odwrotnie, do wyznaczenia częstotliwościowej zależności Z'' w oparciu o znajomość zależności Z' (53):

$$Z_{re}(\omega) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_m(x) - \omega Z_m(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (52)$$

$$Z_{im}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (53)$$

gdzie (54):

$$R_{\infty} = Z_{re}(\infty) \quad (54)$$

Względne różnice residuów pomiędzy wartościami zmierzonymi i obliczonymi uzyskuje się na podstawie wzorów (55, 56):

$$\Delta_{re,i} = \frac{Z_{re,i} - Z_{re}(\omega_i)}{|Z(\omega_i)|} \quad (55)$$

$$\Delta_{im,i} = \frac{Z_{im,i} - Z_{im}(\omega_i)}{|Z(\omega_i)|} \quad (56)$$

gdzie:

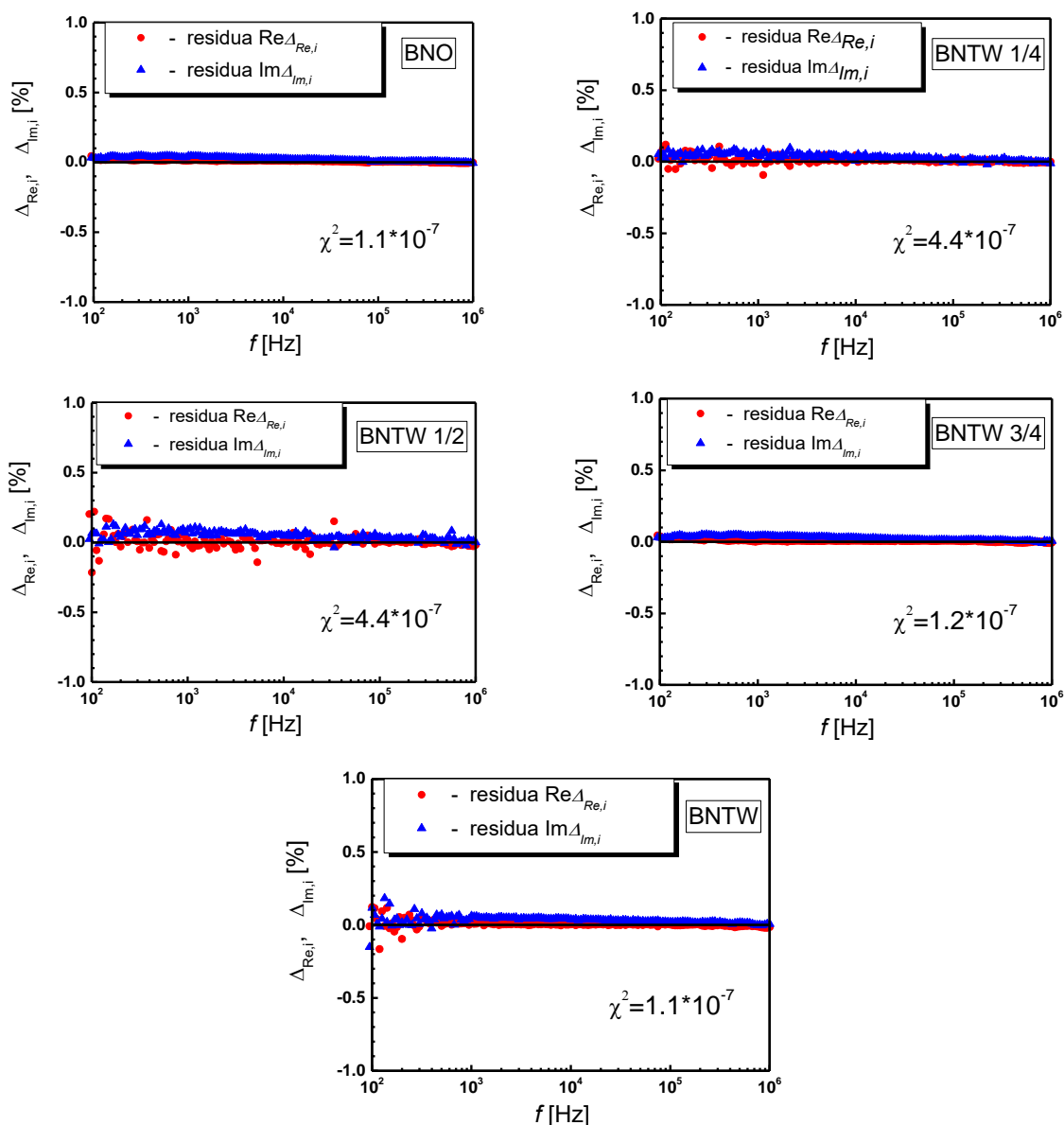
$Z_{re,i}$ oraz $Z_{im,i}$ - część rzeczywista i urojona i-tej danej (przy i-tej pulsacji ω_i),

$Z_{re}(\omega_i)$ oraz $Z_{im}(\omega_i)$ - część rzeczywista i urojona funkcji modelującej dla ω_i ,

$|Z(\omega_i)|$ - długość wektora funkcji modelującej [143].

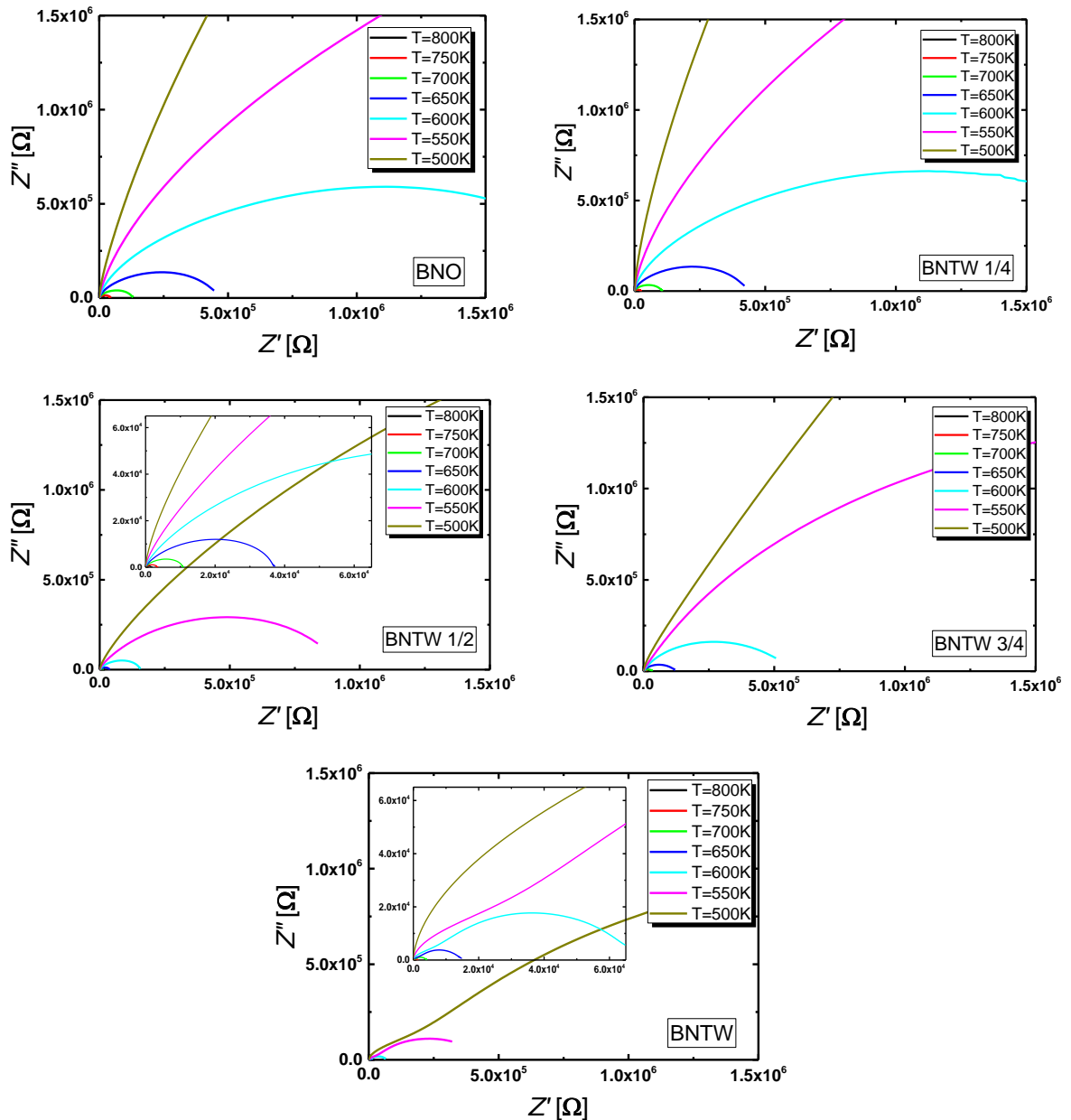
Weryfikacja potwierdziła prawidłowość otrzymanych wyników. Wartość χ^2 wahała się w zakresie od $4,4 \cdot 10^{-7}$ do $1,1 \cdot 10^{-7}$, a wartości bezwzględne residuów obu części widma impedancyjnego nie przekroczyły 0,5%, co mieści się w akceptowalnych granicach dla tej metody [195]. Otrzymane zależności częstotliwościowe residuów części rzeczywistej i urojonej impedancji dla wszystkich składów (w przykładowej temperaturze $T = 700\text{K}$) przedstawiono na Rys. 89. Warto zwrócić uwagę na przypadkowe rozłożenie residuów wokół osi

częstotliwości, co stanowi kolejny argument przemawiający za spójnością uzyskanych wyników [143, 192].



Rys. 89. Zależność częstotliwościowa reszduów części rzeczywistej i urojonej impedancji ceramiki BNO, BNTW $1/4$, BNTW $1/2$, BNTW $3/4$ oraz BNTW dla przykładowej temperatury $T = 700K$.

Poprawna weryfikacja spójności wskazała na sensowność kontynuowania analizy. W kolejnym kroku przedstawiono więc zależności części urojonej impedancji Z'' w funkcji części rzeczywistej Z' , w postaci wykresów Nyquist'a. Zależności te przedstawiono w wybranych temperaturach z zakresu od $T = 500K$ do $T = 800K$ (Rys. 90).



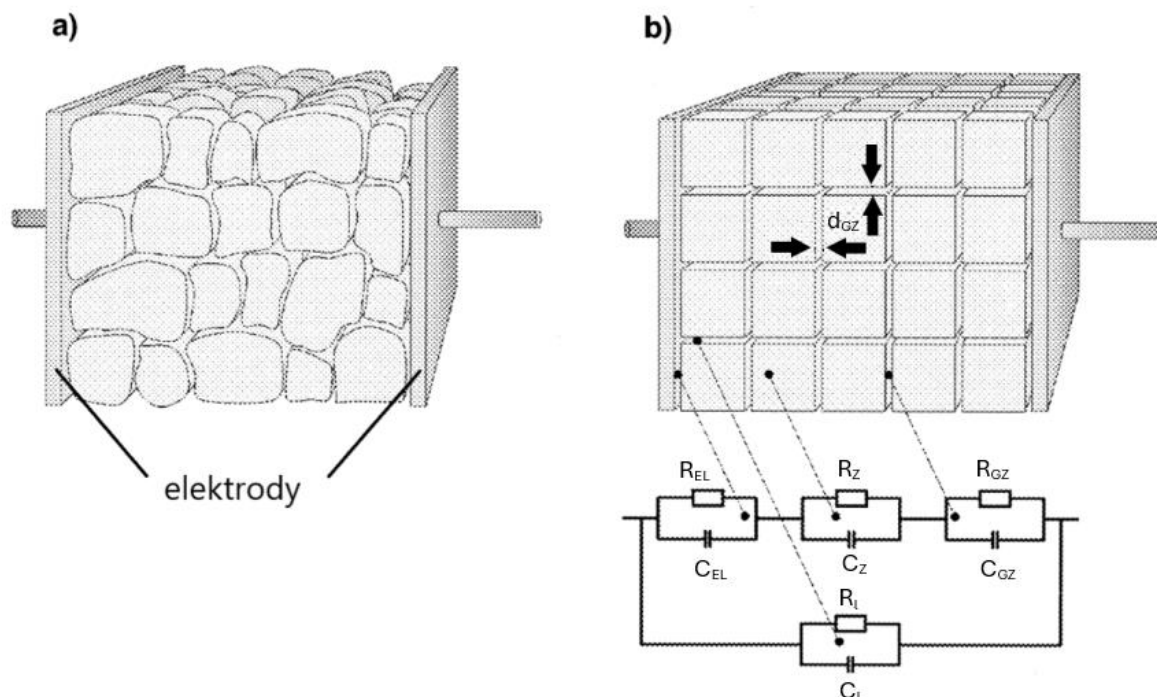
Rys. 90. Wykres zależności urojonej części impedancji (Z'') od jej części rzeczywistej (Z') dla ceramiki BNO, BNTW $1/4$, BNTW $1/2$, BNTW $3/4$ oraz BNTW wykonany w kilku wybranych temperaturach z zakresu od $T = 500K$ do $T = 800K$.

Kształt obserwowanych przebiegów na powyższych wykresach przyjął formę zdeformowanych półokręgów (łuków), których średnica znacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury i których środki położone są poniżej osi reprezentującej rzeczywistą część impedancji Z' . Taka forma uzyskanych przebiegów sugeruje, że ich kształt jest w rzeczywistości efektem nałożenia się dwóch łuków i tym samym występowaniem dwóch procesów relaksacyjnych o różnych czasach relaksacji [25, 196, 197]. Jest to szczególnie zauważalne w przypadku materiału BNTW, dla którego podobne kształty przebiegów uzyskano już wcześniej [85, 86, 93]. Opisane zależności potwierdzają poprzednio przytoczone sugestie mówiące o odstępstwach w stosunku do

klasycznego modelu Debye'a, w którym przebieg przyjmuje formę jednego półokręgu o środku położonym na osi części rzeczywistej impedancji [198]. W takim modelu obserwuje się pojedynczy proces relaksacji opisany pojedynczym czasem relaksacji. Jak wspomniano wcześniej, odstępstwa uzyskanych przebiegów od Debye'owskiego typu zachowań dla materiałów badanych w niniejszej pracy wynikają z charakteru mikrostruktury, w której elementami przewodzącymi są zarówno ziarna jak i granice międzyziarnowe. W tym wypadku łuk rejestrowany w niskich częstotliwościach odpowiada za własności granic międzyziarnowych, a łuk rejestrowany w wysokich częstotliwościach odpowiada własnością ziaren [86, 93]. Jest to niezwykle istotne w dalszej części analizy wyników spektroskopii impedancyjnej. Mianowicie w odnalezieniu konkretnego układu równoważnego, który w prawidłowy sposób będzie opisywał przewodnictwo elektryczne zarówno ziaren jak i granic ziarnowych oraz pozwoli na uzyskanie dokładnych informacji o oporności i pojemności tych komponentów.

Reprezentacja wyników w postaci wykresów Nyquist'a i ich poprawna analiza jest dobrym punktem wyjściowym, który zawęża wybór prawidłowego obwodu zastępczego i znacznie skraca i tak czasochłonny proces z tym związany. Podczas dopasowywania układów należy pamiętać, że samo prawidłowe dopasowanie do wyników pomiarowych nie zawsze skutkuje poprawną interpretacją fizyczną. Trzeba również zwrócić uwagę, by wybrany układ był spójny z wynikami dla całego temperaturowego zakresu pomiarowego. Z analizy wykresów Nyquist'a oraz z danych literaturowych odnoszących się do BNO i BNTW wiadomo, że układ powinien opisywać zarówno ziarna, jak i granice ziarnowe. Takie układy są najczęściej opisywane w oparciu o model cegieł (Rys. 91) [199], stworzony przez Beekmans'a i Heyne'a [200] oraz opracowany ilościowo przez Dijk'a i Burgraff'a [201, 202]. W modelu tym realna mikrostruktura (Rys. 91a) zostaje zastąpiona układem sześciennych cegieł (Rys. 91b) o jednolitych granicach (przestrzenie pomiędzy cegłami) skierowanych prostopadle i równoległe do elektrod. Wyidealizowana mikrostruktura materiału w tym modelu zakłada jednowymiarowy przepływ prądu pomiędzy elektrodami. W efekcie prąd może płynąć albo poprzez ziarna i poprzez równoległe do elektrod granice ziarnowe, albo poprzez prostopadłe do elektrod granice ziarnowe z pominięciem ziaren. W modelu tym można dopasować układy składające się z kilku klasycznych elementów Voigta, składających się z połączonych równoległe oporników i kondensatorów. Układy te opisują własności oporności i pojemności ziaren (R_Z , C_Z), granic ziarnowych (R_{GZ} , C_{GZ}) oraz powierzchni przyelektrodowych (R_{EL} , C_{EL}) [199]. Zaprezentowany na rysunku przykładowy układ równoważny zawiera również

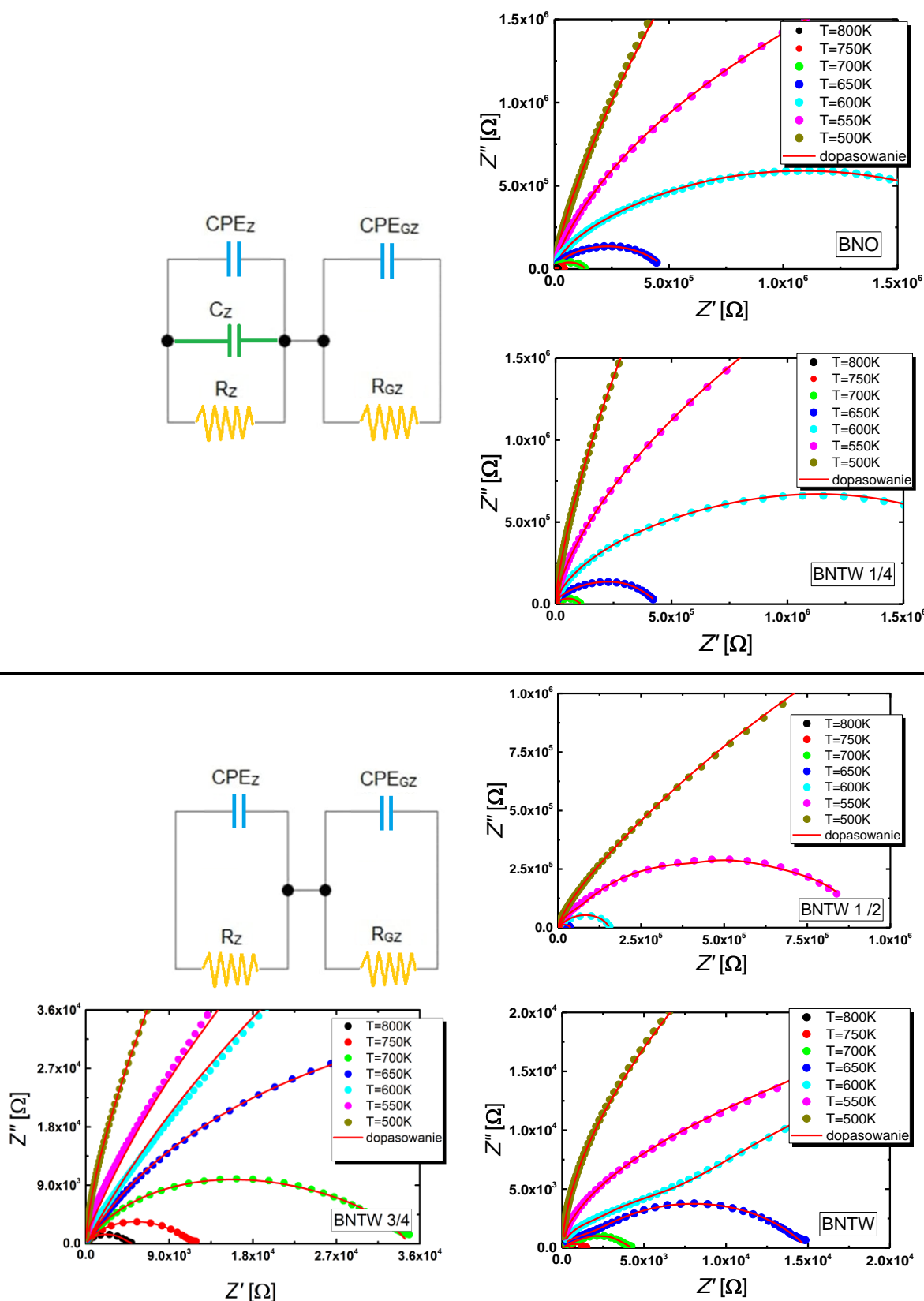
dołączony równolegle element Voigta opisujący przepływ prądu poprzez prostopadłe do elektrod granice ziaren.



Rys. 91. Szkic modelu cegiel. (a) realna mikrostruktura ceramiki, (b) wyidealizowana mikrostruktura wraz z przykładowym dopasowanym układem opisującym zależność ziaren, granic ziarnowych oraz powierzchni przyelektrodowych [199].

Uwidoczniona podczas analizy w rozdziale (4.3.1) mikrostruktura badanych materiałów warstwowych pozwala na przypuszczenie, że w trakcie prób dopasowywania można pominąć element układu odpowiadający za przepływ prądu przez prostopadłe do elektrod granice ziaren widoczne na powyższym modelu. Znaczny wpływ w tym aspekcie miała zaobserwowana duża niejednorodność mikrostruktury badanych materiałów, modyfikowana dodatkowo wpływem zmiennego stężenia domieszek wolframu i tytanu. Z kolei zależności opisujące powierzchnie przyelektrodowe nie zostały zaobserwowane na przedstawionych wykresach Nyquista, więc można przyjąć że nie są one znaczące w przypadku badanych materiałów i również mogą zostać pominięte podczas dalszego dopasowywania. Analizując powyższe, pierwsze próby dopasowania dla materiałów przeprowadzono dla układu widocznego na Rys. 91 z pominięciem gałęzi odpowiadających za zależności granic przyelektrodowych oraz prostopadłych do elektrod granic międzyziarnowych. Uzyskany w ten sposób klasyczny układ połączonych ze sobą szeregowo dwóch elementów Voigta opisujący zależności ziaren i granic międzyziarnowych nie sprawdził się jednak w przypadku materiałów wytworzonych w niniejszej pracy, na co jasno wskazywały uzyskane duże wartości parametru zgodności χ^2 . W takim wypadku, bazując na dostępnej wiedzy literaturowej, skupiającej się na zagadnieniach spektroskopii impedancyjnej

materiałów bazowych BNO [70, 71] oraz zbliżonych materiałów o strukturze perowskitopodobnej [203, 204], zdecydowano się na zastąpienie elementów pojemnościowych w obu obwodach Voigta stałofazowymi elementami CPE. Zamiana elementów pojemnościowych na elementy CPE jest powszechnie stosowana w przypadku materiałów ceramicznych, w których obserwuje się złożone procesy przewodnictwa oraz procesy relaksacyjne charakteryzujące się brakiem pojedynczego czasu relaksacji [205]. Okazuje się, że dopasowanie dla tak zmodyfikowanego układu dwóch elementów Voigta przyniosło pozytywny rezultat w przypadku materiałów BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW. Można więc przyjąć, że układ ten dobrze opisuje zależności ziaren oraz granic ziarnowych w przypadku materiałów BNTW o płytkowym charakterze mikrostruktury. Natomiast wskazany układ nie spełniał oczekiwań w przypadku ceramiki BNO oraz BNTW $\frac{1}{4}$, prawdopodobnie ze względu na inną mikrostrukturę tych materiałów. Zmodyfikowano więc gałąź układu opisującą własności ziaren dokładając do niego dodatkowy element pojemnościowy i w efekcie uzyskano prawidłowe dopasowanie dla pozostałych składów. Taki układ bazuje na modelu Bauerla [206, 207], w którym granice międzyziarnowe mogą zanikać, co w efekcie prowadzi do bezpośredniego stykania się wewnątrz ziaren. Zastosowana zmiana była prawdopodobnie kluczowa ze względu na bardziej pojemnościowy charakter ziaren tych materiałów wynikający z mniejszego nagromadzenia w nich ładunku przestrzennego, w tym wakansów tlenowych. Zastosowane układy równoważne poprawnie opisujące zjawiska przewodnictwa elementów mikrostruktury badanych materiałów wraz z dobrą jakością dopasowaniem przedstawiono na Rys. 92. Parametr χ^2 przyjmuje niską wartość, nie przekraczającą $\chi^2 = 8 \cdot 10^{-5}$, w całym temperaturowym zakresie pomiarowym, co potwierdza prawidłowość dopasowania. Prawidłowy dobór układów równoważnych pozwolił na wyznaczenie oporności oraz pojemności ziaren i granic ziarnowych w temperaturach z zakresu od $T = 500\text{K}$ do $T = 800\text{K}$. Przykładowe wartości parametrów elementów składowych zastosowanych obwodów zastępczych uzyskane w procesie dopasowywania dla odpowiedzi impedancyjnej badanych materiałów w temperaturze $T = 750\text{K}$ przedstawiono w Tab. 29.

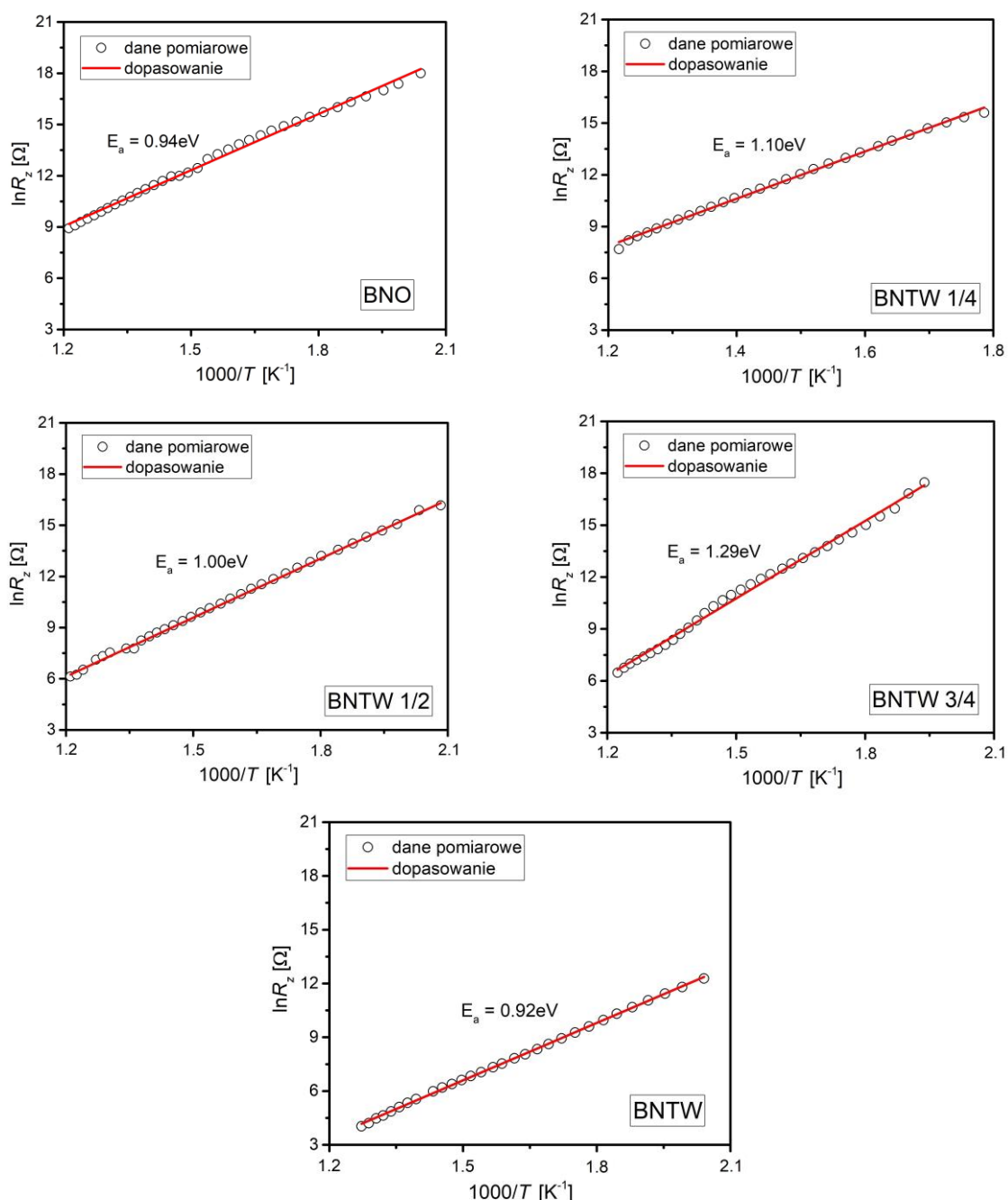


Rys. 92. Zastosowane układy równoważne wraz z prawidłowym dopasowaniem uwzględniającym przewodnictwo wewnątrz ziaren i granic ziarnowych w materiałach BNO, BNTW 1/4, BNTW 1/2, BNTW 3/4 oraz BNTW (symbole – dane eksperymentalne, linie – krzywe dopasowania).

Tab. 29. Parametry elementów składowych zastosowanego układu równoważnego dla odpowiedzi impedancyjnej badanych materiałów w temperaturze $T=750K$.

Element	Parametr	$T = 750K$				
		BNO	BNTW $\frac{1}{4}$	BNTW $\frac{1}{2}$	BNTW $\frac{3}{4}$	BNTW
R1	Wartość [Ω]	221000	338000	330310	106000	1157
	Błąd względny [Ω]	3246	4329	4422	3561	24
	Błąd bezwzględny [%]	1,47	1,28	1,34	3,35	2,07
CPE-T	Wartość [F]	$2,53 \cdot 10^{-8}$	$3,28 \cdot 10^{-8}$	$8,49 \cdot 10^{-9}$	$4,12 \cdot 10^{-8}$	$3,58 \cdot 10^{-9}$
	Błąd względny [F]	$4,59 \cdot 10^{-10}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$	$3,78 \cdot 10^{-10}$	$4,08 \cdot 10^{-9}$	$2,66 \cdot 10^{-10}$
	Błąd bezwzględny [%]	1,81	3,11	4,46	9,89	7,44
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,55	0,50	0,80	0,61	0,83
	Błąd względny [a.u.]	0,0013	0,0024	0,0065	0,0046	0,0053
	Błąd bezwzględny [%]	0,23	0,48	0,81	0,76	0,64
C	Wartość [F]	$1,18 \cdot 10^{-10}$	$1,47 \cdot 10^{-10}$			
	Błąd względny [F]	$9,57 \cdot 10^{-13}$	$1,29 \cdot 10^{-13}$			
	Błąd bezwzględny [%]	0,8091	0,8816			
R2	Wartość [Ω]	58200	113000	396125	19516	13791
	Błąd względny [Ω]	3067	4160	13900	3736	43
	Błąd bezwzględny [%]	5,27	1,83	3,50	19,14	0,31
CPE-T	Wartość [F]	$1,06 \cdot 10^{-8}$	$5,58 \cdot 10^{-9}$	$3,90 \cdot 10^{-9}$	$7,80 \cdot 10^{-9}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$
	Błąd względny [F]	$2,88 \cdot 10^{-10}$	$6,31 \cdot 10^{-11}$	$4,12 \cdot 10^{-10}$	$8,28 \cdot 10^{-10}$	$2,66 \cdot 10^{-9}$
	Błąd bezwzględny [%]	2,72	1,13	10,55	10,61	2,02
CPE-P	Wartość [a.u.]	0,91	0,93	0,86	0,89	0,63
	Błąd względny [a.u.]	0,0099	0,0028	0,0113	0,0244	0,0022
	Błąd bezwzględny [%]	1,082	0,304	1,316	2,751	0,356
	χ^2	$8,07 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-5}$	$7,71 \cdot 10^{-5}$

Znajomość temperaturowych przebiegów oporności pozwoliła wykreślić zależność logarytmu naturalnego z oporu ziaren od odwrotności temperatury. Zależności te miały liniowy charakter, co pozwoliło zastosować formułę Arrheniusa (48) i wyznaczyć energię aktywacji tych procesów. Omawiane zależności dla wszystkich składów przedstawiono na Rys. 93.

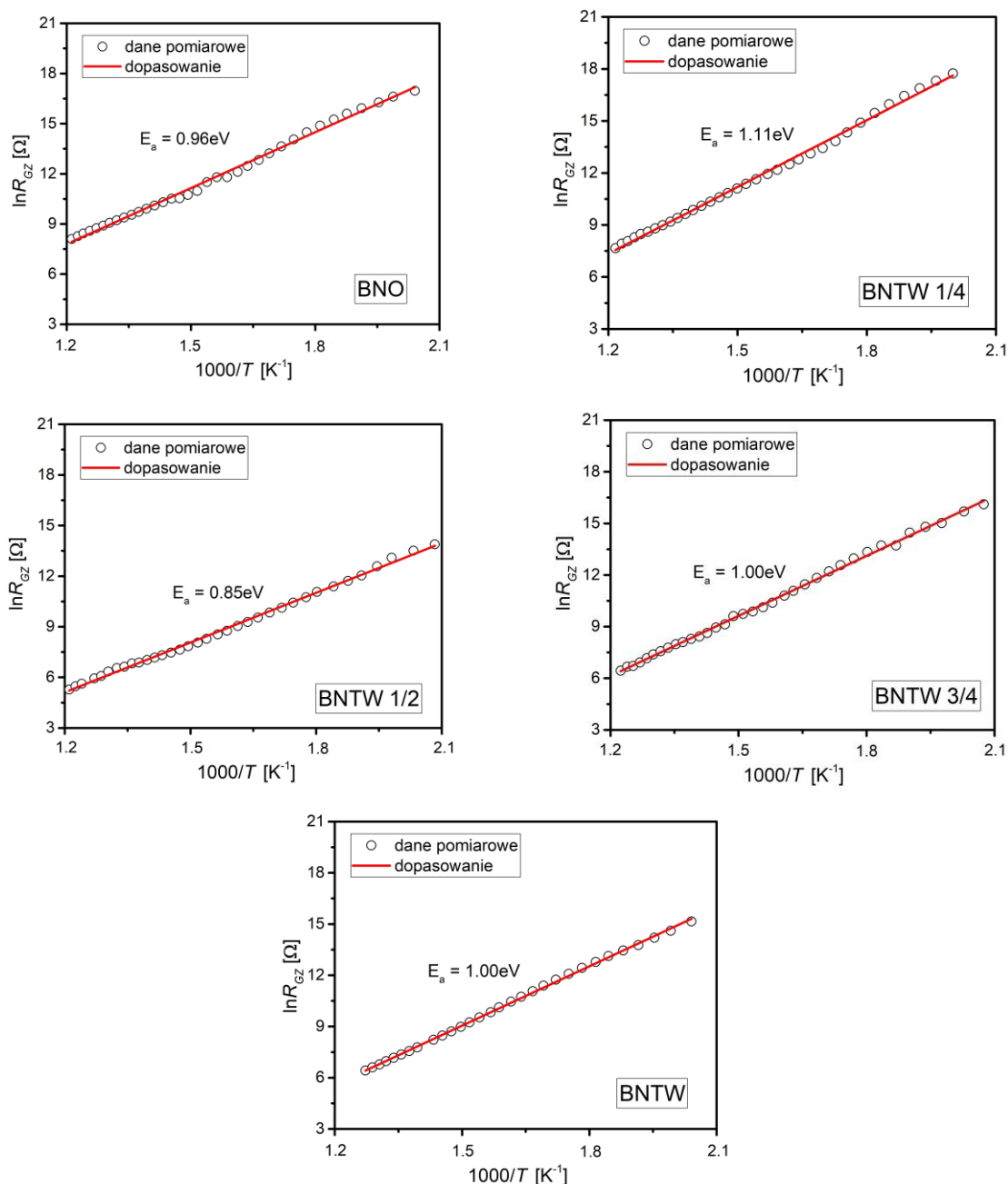


Rys. 93. Zależność logarytmu naturalnego z wartości oporności ziaren (R_z) otrzymanych z analizy spektrów impedancyjnych w funkcji odwrotności temperatury dla ceramiki BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW.

Analizując zmiany oporności rejestrowane pod wpływem zwiększania stężenia domieszek tytanu i wolframu można zauważyć, że oporność ziaren składów pośrednich jest znacznie większa od tej obserwowanej dla materiału BNTW. W efekcie należy stwierdzić, że materiały te charakteryzują się mniejszą przewodnością w ziarnach, co jest istotne z punktu widzenia ich możliwości aplikacyjnych. Składy pośrednie charakteryzują się również większą energią

aktywacji procesu przewodnictwa w ziarnach. Największą jej wartość zaobserwowano w przypadku materiału BNTW $\frac{3}{4}$.

Pozostaje pytanie, czy podobnymi zależnościami charakteryzuje się przewodnictwo w granicach międzyziarnowych omawianych materiałów. Przebiegi logarytmu naturalnego z oporu granic ziarnowych od odwrotności temperatury również miały charakter aktywacyjny. Wykreślone zależności wraz z uzyskanymi energiami aktywacji dla wszystkich składów przedstawiono na Rys. 94.



Rys. 94. Zależność logarytmu naturalnego z wartości oporności granic ziarnowych (R_{Gz}) otrzymanych z analizy spektrów impedancyjnych w funkcji odwrotności temperatury dla ceramiki BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW.

Powyższe wykresy wskazują, że materiały BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW charakteryzują się zbliżonymi wartościami oporności i taką samą energią aktywacji przewodnictwa w granicach ziarnowych. Wartości oporności składu pośredniego BNTW $\frac{1}{2}$ w niewielkim stopniu odbiegają od zaprezentowanych dla BNTW $\frac{3}{4}$ i BNTW. Prawdopodobnie wynika to z faktu zbliżonej mikrostruktury tych składów oraz uwidocznionym charakterem płytkowym i jest konsekwencją stykania się dużych powierzchni ziaren. Oporność wymienionych materiałów jest znacznie mniejsza w porównaniu do materiałów BNO oraz BNTW $\frac{1}{4}$. Można więc powiedzieć, że brak typowej dla materiałów warstwowych mikrostruktury o charakterze płytkowym w materiałach o mniejszym stężeniu domieszki skutkuje mniejszą przewodnością elektryczną również w granicach ziarnowych.

Warto zwrócić również uwagę na znaczącą różnicę w energiach aktywacji wyznaczonych dla ziaren i granic ziarnowych w przypadku materiałów BNTW $\frac{1}{2}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$, co można tłumaczyć większą niejednorodnością ziarnową tych materiałów i w efekcie nieciągłym kontaktem między dwoma omawianymi komponentami [208-210]. Niejednorodność ta wynika z niepełnej przemiany mikrostruktury w charakter płytkowy, spowodowany ułamkowym stężeniem domieszki i wpływa na występowanie różnego rodzaju defektów kumulowanych w granicach ziarnowych. W efekcie, w materiałach BNTW $\frac{1}{2}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$ za procesy przewodnictwa elektrycznego w większej mierze odpowiadają granice ziarnowe, a w materiale BNTW wnętrza ziaren.

Uzyskane wartości energii aktywacji obu elementów mikrostruktury badanych materiałów sugerują, że za przewodnictwo w tych materiałach odpowiadają elektrony uwolnione z podwójnie zjonizowanej luki tlenowej. Wakanse tlenowe formują się podczas procesów termicznych i jak wspomniano wcześniej, są jednym z najważniejszych ruchomych nośników ładunku w ferroelektrycznych materiałach perowskitopodobnych. Są one szczególnie istotne w przypadku materiałów BLPO, w których przewodzące elektrony są generowane ze zjonizowanych luk tlenowych [211]. W przypadku, gdy energia aktywacji tych procesów nie przekracza $E_a = 0.6\text{eV}$ można mówić o uwalnianiu się elektronów z pojedynczo zjonizowanych luk tlenowych. Z kolei gdy wartości przekraczają $E_a = 0.7\text{eV}$ uwolnienie elektronów następuje z podwójnie zjonizowanych luk tlenowych [212]. Mechanizm uwalniania można opisać zależnością Krogera-Vinka (57):

$$V'_O = V''_O + e' \quad (57)$$

gdzie:

V'_O i V''_O - obecność wakansów tlenowych,

e' - uwolniony elektron [188, 213].

Zwieńczeniem badań spektroskopii impedancyjnej było wyznaczenie częstotliwościowej zależności przewodnictwa elektrycznego σ_{AC} . W tym celu posłużono się wzorem łączącym wspomniane przewodnictwo oraz geometrię próbki i wartości części rzeczywistej i urojonej impedancji (58):

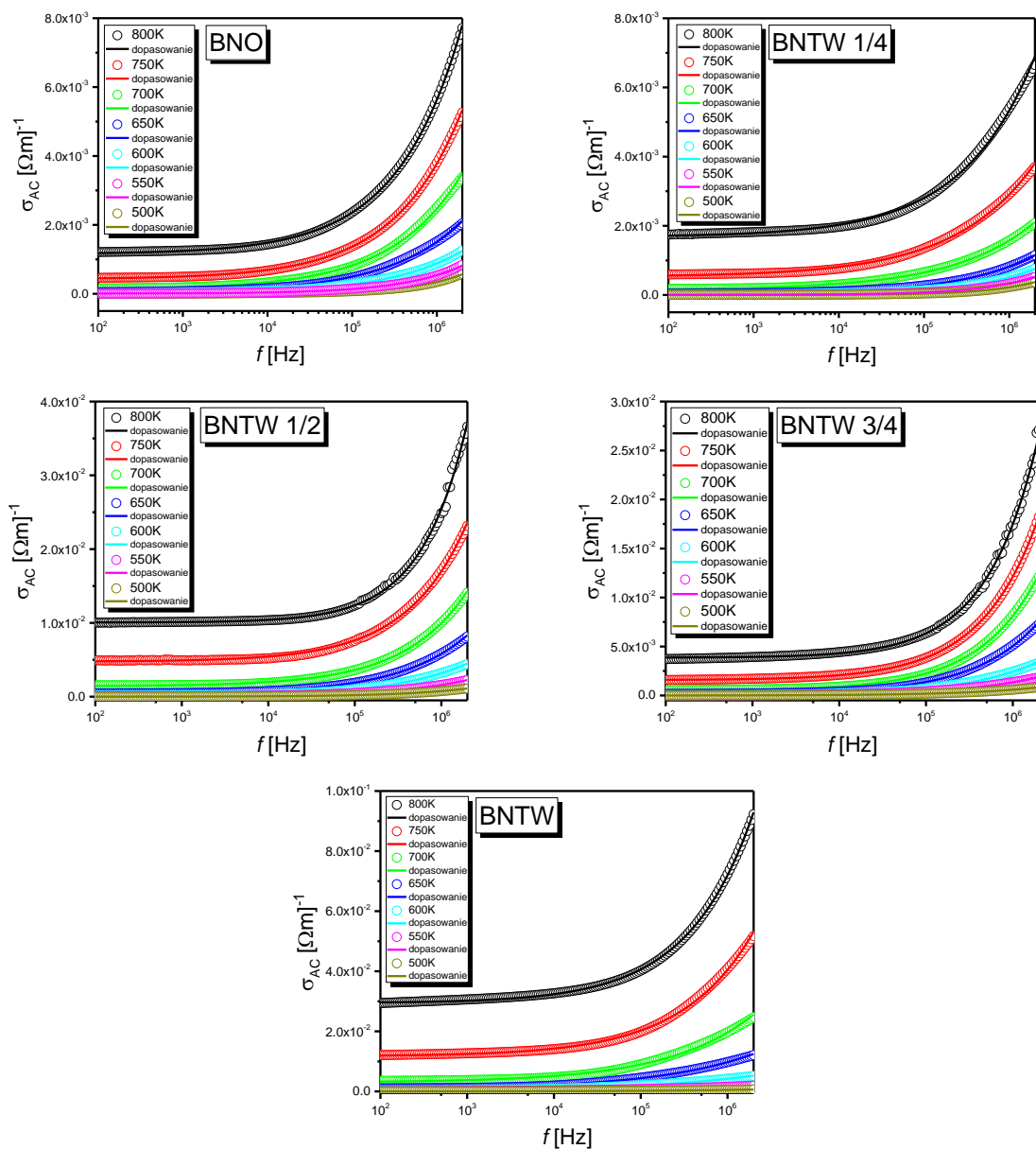
$$\sigma_{AC} = \frac{d}{S} \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (58)$$

gdzie:

S – powierzchnia elektrod,

d – grubość próbki [214].

Otrzymane charakterystyki przewodnictwa zmiennoprądowego w wybranych temperaturach z zakresu $T = 500\text{K}$ do $T = 800\text{K}$ dla wszystkich materiałów przedstawiono na Rys. 95.



Rys. 95. Zależność częstotliwościowa przewodności właściwej ceramiki BNO, BNTW $1/4$, BNTW $1/2$, BNTW $3/4$ oraz BNTW.

Przedstawione zależności składają się z dwóch obszarów, mianowicie stałoprądowego plateau oraz z rosnącej części zmiennoprądowej. Na rysunkach punkty odzwierciedlają dane pomiarowe, natomiast linie ciągłe są dopasowaniem prawa Jonschera do danych doświadczalnych. Wzrost przewodności elektrycznej obserwowany jest również wraz ze zwiększaniem temperatury, przy czym warto zauważyć, że jego nasilenie jest znacznie większe w przypadku wyższych temperatur, począwszy od $T = 650\text{K}$. Wymienione zależności obserwuje się dla wszystkich składów, niezależnie od stężenia modyfikatorów w materiale. Jednakże to stężenie jonów tytanu i wolframu w największym stopniu wpływa na uzyskane wartości przewodności elektrycznej. Materiały BNO oraz BNTW $\frac{1}{4}$ charakteryzują się przebiegami zbliżonymi do siebie, a uzyskane wartości są relatywnie niskie. Sytuacja zmienia się w przypadku ceramiki BNTW $\frac{1}{2}$ i BNTW $\frac{3}{4}$, gdzie można obserwować znaczący wzrost przewodności elektrycznej, zwłaszcza w wysokich temperaturach. Największe wartości i znaczny wzrost w porównaniu do składów pośrednich obserwuje się w materiale o maksymalnym stężeniu domieszki. Potwierdzono tym samym wnioski opisane podczas analizy przewodnictwa elektrycznego w komponentach mikrostruktury, mówiące o znacznym wzroście oporności (tym samym spadku przewodnictwa) w składach pośrednich, w porównaniu do materiału BNTW. Jak już wspomniano wcześniej, podjęto próbę dopasowania uzyskanych zależności do empirycznego prawa zaproponowanego przez Jonschera w 1983 roku [215]. Jest to równanie dobrze spełnione dla szerokiego zakresu materiałów ceramicznych, jak i amorficznych. W prawie tym wzięto pod uwagę przewodność stałoprądową σ_{DC} dominującą w zakresie niskich częstotliwości oraz przewodność zmiennoprądową dominującą w zakresie wyższych częstotliwości. Przyjmuje ono postać (59):

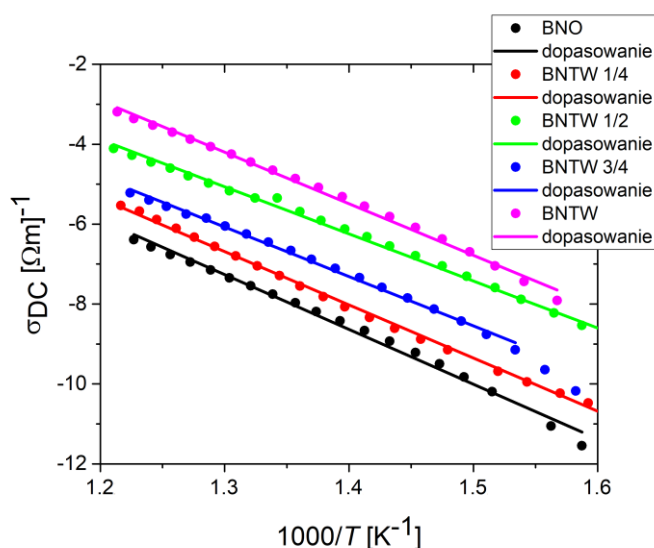
$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A(2\pi f)^n \quad (59)$$

gdzie:

A - współczynnik zależny od polaryzacji i od temperatury,

n - współczynnik opisujący stopień interakcji pomiędzy nośnikami ładunku, a siecią krystaliczną [216].

Na podstawie dopasowania uzyskano temperaturowe zmiany przewodnictwa stałoprądowego, przy czym zależność $\ln(\sigma_{DC})$ w funkcji odwrotności temperatury ma charakter liniowy (Rys. 96), co wskazuje na aktywacyjny charakter procesu przewodnictwa w omawianym zakresie temperatur i pozwala wyznaczyć wartość energii aktywacji stosując, wspomnianą już wcześniej, zależność Arrheniusa (48) (Tab. 30).

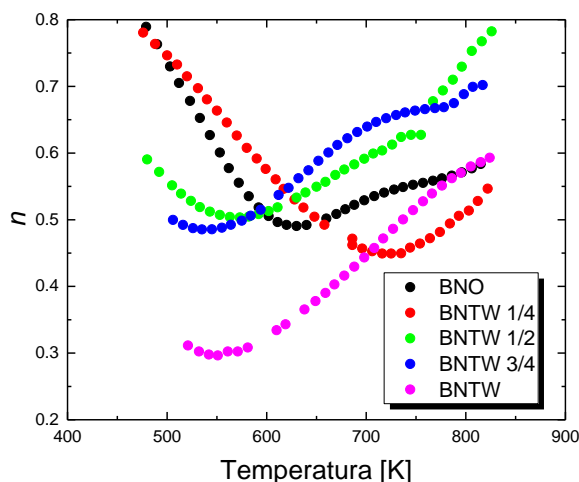


Rys. 96. Zależność przewodnictwa stałoprądowego wyznaczonego w oparciu o prawo Jonschera w funkcji odwrotności temperatury dla materiałów BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW.

Tab. 30. Wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa stałoprądowego wyznaczonego z prawa Jonschera.

Skład	BNO	BNTW $\frac{1}{4}$	BNTW $\frac{1}{2}$	BNTW $\frac{3}{4}$	BNTW
E_a [eV]	1,14	1,13	1,06	1,06	1,08

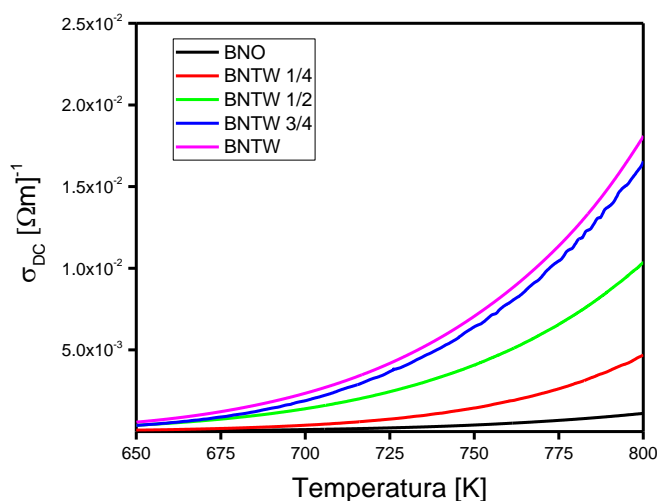
Interesującym parametrem jest również wykładnik n w prawie Jonschera. S. R. Elliott w roku 1987 zebrał i porównał mechanizmy przewodzenia [217]. Stwierdził on, że różne mechanizmy przewodzenia charakteryzują się różnym przebiegiem parametru n w funkcji temperatury. Daje to potencjalną możliwość eliminacji niektórych modeli przewodzenia i na tej podstawie wnioskowania, który model odpowiada za przewodzenie w badanym materiale. Literatura światowa opisuje kilka modeli opartych na temperaturowych zależnościach wykładnika n . Pierwszy z nich to tzw. model QTM (z ang. Quantum mechanical tunneling) [218]. Zakłada się w nim stałą wartość parametru n , szacowaną na około 0,8. W kolejnym modelu, tzw. OLTP (overlapping large – polaron tunneling), zakłada się zależność wykładnika n od częstotliwości i temperatury. Wartość wykładnika n początkowo maleje wraz z temperaturą, osiąga minimum i zaczyna stopniowo wzrastać [219]. Model NSPT (non-overlapping small polaron) [220] zakłada wzrost wartości wykładnika n wraz ze wzrostem temperatury, natomiast model CBH (the correlated barrier hopping) jego zmniejszanie. [214, 218]. Temperaturowe zachowanie wykładnika w przypadku materiałów opisanych w niniejszej pracy ilustruje Rys. 97.



Rys. 97. Temperaturowa zależność wykładnika n (prawo Jonschera).

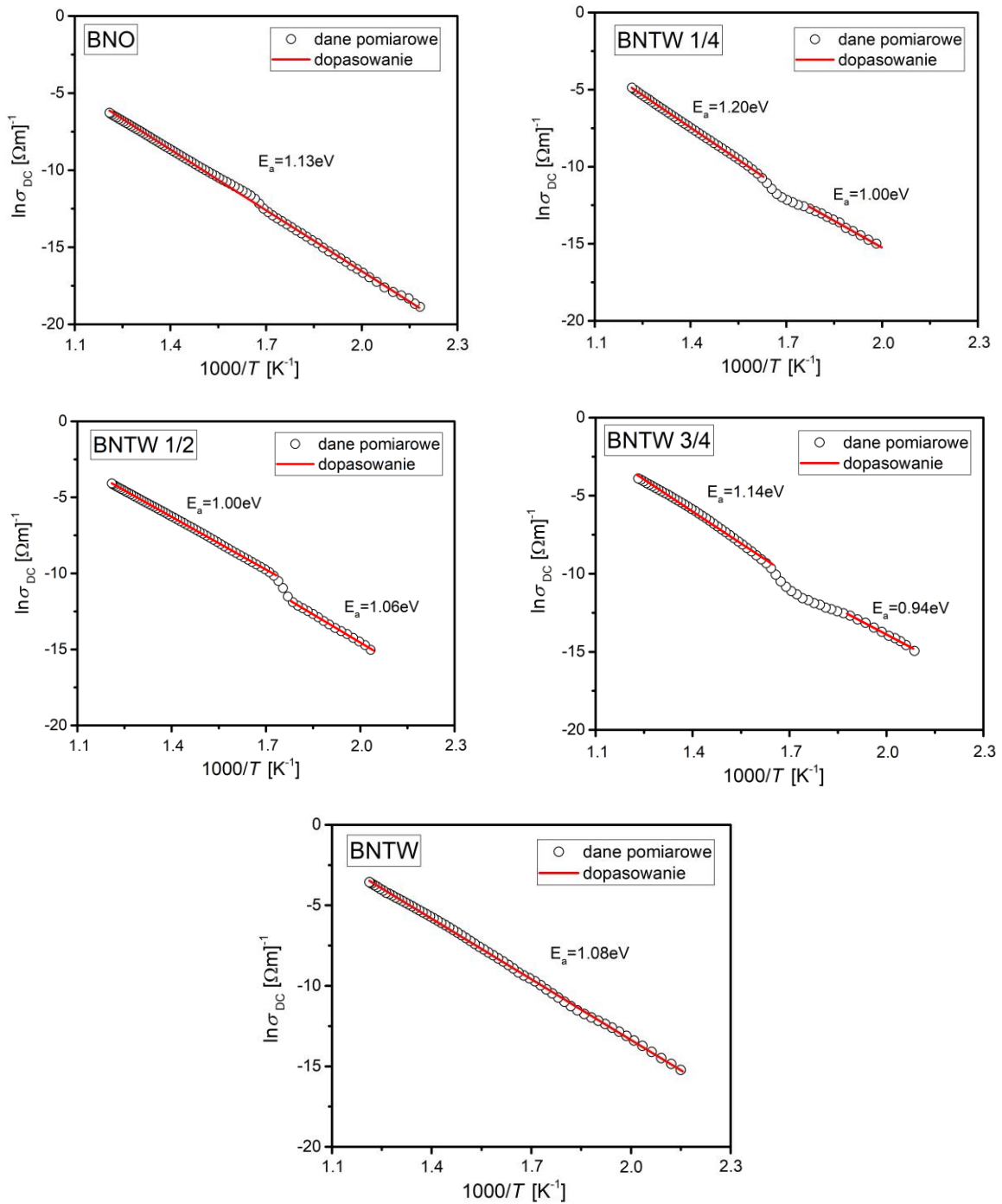
Wykładnik n zmniejsza swoją wartość wraz ze wzrostem temperatury (T), osiąga minimum, a następnie rośnie wraz z dalszym wzrostem wartości T . Sugeruje to, że mechanizm przewodnictwa w omawianych materiałach można opisać modelem przewodnictwa opartym o tunelowanie dużych polaronów (Overlapping-Large Polaron Tunneling, OLPT).

Podczas analizy charakterystyk zmiennoprądowych zaobserwowano znaczny udział przewodnictwa stałoprądowego w niskich temperaturach w badanych materiałach. Procesy te dominowały zwłaszcza w zakresie temperatur od $T = 500\text{K}$ do $T = 650\text{K}$. Z tego względu przeprowadzono pomiary przewodnictwa stałoprądowego, dla wszystkich badanych materiałów. Warunki pomiarowe oraz aparatura zostały opisane w podrozdziale (2.3.6). W pierwszej kolejności wykreślono zależność temperaturową przewodności właściwej dla wszystkich badanych materiałów (Rys. 98).



Rys. 98. Zależność temperaturowa przewodności właściwej ceramiki BNO, BNTW $1/4$, BNTW $1/2$, BNTW $3/4$ oraz BNTW uzyskana na drodze pomiarów bezpośrednich.

Przedstawione przebiegi jednoznacznie potwierdzają znaczny spadek przewodności elektrycznej w składach pośrednich, zwłaszcza w przypadku materiałów BNTW $\frac{1}{4}$ oraz BNTW $\frac{1}{2}$. Co więcej, analiza wykazała aktywacyjny charakter tych procesów. Wykreślone zależności logarytmu naturalnego z przewodnictwa stałoprądowego w funkcji odwrotności temperatury, wraz z obliczoną przy pomocy zależności Arrheniusa energiami aktywacji, przedstawiono na Rys. 99.



Rys. 99. Zależność logarytmu naturalnego z przewodnictwa stałoprądowego w funkcji odwrotności temperatury dla ceramiki BNO, BNTW $\frac{1}{4}$, BNTW $\frac{1}{2}$, BNTW $\frac{3}{4}$ oraz BNTW.

Analiza powyższych charakterystyk wykazała wzrost wartości przewodnictwa stałoprądowego wraz ze zwiększaniem się koncentracji wprowadzonych domieszek tytanu i wolframu. Warto jednak zauważyć, że różnica w uzyskanych wartościach dla składów BNO oraz BNTW $\frac{1}{4}$ zwiększyła się znacząco w porównaniu do wartości uzyskanych w wyniku badań procesów przewodnictwa elektrycznego w ziarnach i w granicach międzyziarnowych.

Uzyskane wartości energii aktywacji są natomiast zbieżne z tymi uzyskanymi w wyniku wykreślenia zależności oporności komponentów mikrostruktury od temperatury, niezależnie od stężenia modyfikatorów, co więcej pokrywają się w granicach błędu zastosowanych metod, z wartościami energii aktywacji wyznaczonymi w zakresie wysokich temperatur na podstawie obliczeń dokonanych przy użyciu prawa Jonschera. Zestawienie wartości energii aktywacji uzyskanych obiema metodami zestawiono w Tab. 31.

Tab. 31. Zestawienie uzyskanych wartości energii aktywacji bezpośrednich pomiarów przewodnictwa stałoprądowego z wartościami energii aktywacji uzyskanymi przy użyciu prawa Jonschera.

Skład	BNO	BNTW $\frac{1}{4}$	BNTW $\frac{1}{2}$	BNTW $\frac{3}{4}$	BNTW
E_a [eV]	1,13	1,20	1,00	1,14	1,08
E_a [eV] (Jonscher)	1,14	1,13	1,06	1,06	1,08

Przeprowadzone w tym rozdziale badania spektroskopii impedancyjnej, przewodnictwa zmiennoprądowego oraz przewodnictwa stałoprądowego pozwoliły uzyskać szczegółowe informacje na temat wpływu stężenia domieszek tytanu i wolframu na właściwości elektryczne wytworzonej ceramiki.

Uzyskane wyniki spektroskopii impedancyjnej oraz ich analiza pozwoliły na dokładne określenie aktywności elektrycznej komponentów mikrostruktury omawianych związków. Weryfikacja testem Kramersa-Kroninga potwierdziła spójność danych pomiarowych. Dalsza analiza wykazała, że w badanych materiałach procesy przewodnictwa elektrycznego występują zarówno wewnątrz ziaren jak i w granicach międzyziarnowych i są ściśle związane z ich morfologią, zależną w dużym stopniu od stężenia modyfikatorów tytanu i wolframu.

Przeprowadzona analiza przebiegów części rzeczywistej i urojonej impedancji pozwoliła na uzyskanie informacji o wpływie temperatury, częstotliwości oraz stężenia domieszki na właściwości elektryczne tych materiałów. Wykazano istotny wpływ występujących w tych materiałach wakansów tlenowych na przewodnictwo elektryczne i procesy relaksacyjne. Wykreślenie zależności części rzeczywistej impedancji od części urojonej impedancji w postaci

wykresów Nyquist'a uwidoczniło rzeczywisty kształt przebiegów, które przyjęły formę dwóch łuków, sugerując tym samym występowanie dwóch procesów relaksacyjnych o różnych czasach relaksacji. Etap ten znacznie ułatwił dobór prawidłowego modelu przewodnictwa elektrycznego tych materiałów. Równie pomocna okazała się przeprowadzona wcześniej analiza morfologii materiałów, jednoznacznie uwidaczniająca dużą zależność mikrostruktury od stężenia wprowadzonych modyfikatorów. Zaproponowane elektryczne układy zastępcze w zadowalający sposób opisują własności elektryczne zarówno ziaren, jak i granic ziarnowych ceramiki bazowej oraz materiałów ceramicznych modyfikowanych jonami tytanu i wolframu. Zastosowane układy pozwoliły na wyznaczenie pojemności i oporności ziaren w szerokim zakresie temperaturowym. Z kolei znajomość temperaturowych przebiegów wyznaczonych oporności pozwoliła na wykreślenie zależności logarytmu naturalnego z wartości oporności ziaren i granic ziarnowych w funkcji odwrotności temperatury. Zależności te miały charakter aktywacyjny, a wyliczone energie aktywacji wraz z uzyskanymi wartościami oporności wykazały, że składy pośrednie charakteryzują się mniejszym przewodnictwem elektrycznym w porównaniu do materiału o maksymalnym stężeniu domieszki BNTW. Wnioski te potwierdza przeprowadzona analiza przewodnictwa zmiennoprądowego oraz stałoprądowego. Uzyskane wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa stałoprądowego wyznaczonego z pomiarów bezpośrednich i z pomocą prawa Jonschera z częstotliwościowych zależności przewodnictwa zmiennoprądowego pokrywają się w granicach błędu metody. Przeprowadzona analiza przebiegów współczynnika n w funkcji temperatury wykazała, że mechanizm przewodnictwa elektrycznego w badanych materiałach może zostać opisany modelem Overlapping-Large Polaron Tunneling (OLPT) uwzględniającym proces tunelowania dużych polaronów. Uzyskane energie aktywacji sugerują również, że za procesy przewodnictwa elektrycznego w tych materiałach odpowiadają elektrony uwolnione z podwójnie zjonizowane luki tlenowe. Dodatkowo zaobserwowano, że za przewodnictwo elektryczne w materiałach BNTW $\frac{1}{2}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$ w większej mierze odpowiadają granice ziaren. Jest to efektem niejednorodności mikrostrukturalnej spowodowanej ułamkowym stężeniem domieszek i nie w pełni wykształconej mikrostruktury o charakterze płytkowym.

5 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Celem niniejszej pracy doktorskiej było zaprojektowanie warunków technologicznych umożliwiających wytworzenie materiałów ceramicznych na bazie ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (BNO) oraz odpowiedź na pytanie w jakim stopniu wprowadzenie domieszek jonów tytanu Ti^{4+} i wolframu W^{6+} zmodyfikuje właściwości dielektryczne i wpłynie na obniżenie przewodnictwa elektrycznego, tym samym poprawiając ich możliwości aplikacyjne. Na podstawie studiów literaturowych, jak i opierając się na doświadczeniu własnym w zakresie technologii materiałów ceramicznych, Autor niniejszej pracy postawił tezę, mówiącą że wytworzenie materiałów o ułamkowych stężeniach domieszek tytanu i wolframu ($\text{Bi}_5\text{Nb}_{5/2}\text{Ti}_{1/4}\text{W}_{1/4}\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_{15}$ oraz $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3/2}\text{Ti}_{3/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_{15}$) prowadzi do lepszych właściwości dielektrycznych i zmniejszonego przewodnictwa elektrycznego w porównaniu do materiału o maksymalnym stężeniu domieszki $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$ (BNTW).

W celu potwierdzenia sformułowanej tezy, jak i realizacji wyznaczonego celu podzielono pracę na dwa etapy:

- optymalizacja warunków technologicznych wytwarzania ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ domieszkowanej jonami tytanu i wolframu
- zbadanie wpływu jonów tytanu i wolframu na właściwości fizykochemiczne, dielektryczne oraz elektryczne ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_2\text{O}_{15}$.

W pierwszej kolejności podjęto próbę zoptymalizowania warunków technologicznych wytwarzania badanych materiałów. Na podstawie przeglądu aktualnego stanu wiedzy (z zakresu materiałów M-BLPO) proces technologiczny przeprowadzono metodą reakcji syntezy w fazie stałej z mieszaniny prostych tlenków i spiekania swobodnego. Optymalną temperaturę syntezy dobrano wykorzystując metody analizy termicznej. Syntezę przeprowadzono w temperaturze $T = 1123\text{K}$, w czasie $t = 3\text{h}$ i z szybkością zmian temperaturowych $dT/dt = 5\text{K}/\text{min}$. Ponowne wykonanie analizy termicznej, dla zsyntezowanych materiałów, potwierdziło prawidłowo dobrane parametry i poprawnie przeprowadzony proces. W dalszym etapie zoptymalizowano warunki technologiczne procesu spiekania swobodnego. W tym celu skupiono się na materiałach o skrajnych stężeniach domieszek (BNO oraz BNTW). Stwierdzono bowiem, że znalezienie konsensusu pomiędzy najkorzystniejszymi warunkami technologicznymi dla obu materiałów pozwoli z sukcesem wytworzyć składy o ułamkowych stężeniach domieszek. Proces spiekania swobodnego przeprowadzono w czterech następujących warunkach technologicznych:

- metoda I etapowa:
 - temperatura spiekania $T_s = 1323\text{K}$,
 - temperatura spiekania $T_s = 1373\text{K}$,
- metoda II etapowa:
 - temperatura spiekania: $T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1323\text{K}$,
 - temperatura spiekania: $T_{1s} = 1273\text{K}$ i $T_{2s} = 1373\text{K}$.

Czas spiekania i szybkość zmian temperaturowych wynosiły: $t = 3\text{h}$, $dT/dt = 5\text{K/min}$

Tak wytworzone materiały poddano badaniom mikrostrukturalnym, strukturalnym i dielektrycznym oraz analizowano wpływ zmiennych warunków technologicznych na wymienione właściwości.

Przeprowadzona przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego analiza morfologii wytworzonej ceramiki uwidoczniała istotne zmiany zachodzące pod wpływem wprowadzonych do układu domieszek tytanu i wolframu. Wytworzone materiały BNO charakteryzują się zwartą, nieporowatą mikrostrukturą z dobrze rozwiniętymi ziarnami o owalnym kształcie i wyraźnie zarysowanymi granicami ziaren. Natomiast typowe dla materiałów warstwowych ziarna w kształcie płytek obserwowano w ceramice BNTW. Analiza wykazała również, że zmienne warunki technologiczne tylko w nieznaczny sposób wpływają na mikrostrukturę badanych składów. W opinii Autora lepiej rozwinięte ziarna obserwowano w ceramice spiekanej w wyższych temperaturach.

Mikroanaliza rentgenowska EDS potwierdziła prawidłowość zastosowanych warunków technologicznych wykazując, że wszystkie badane składy były jednorodne pod względem składu chemicznego i nie zawierały niepożądanych zanieczyszczeń. Uzyskano wysoką zgodność procentowej zawartości tlenków z założeniami stechiometrycznymi, a analiza metodą EPMA uwidoczniała równomierne rozmieszczenie pierwiastków w całych objętych badaniem objętościach.

Wykorzystanie metody dyfrakcji promieni rentgenowskich pozwoliło na wgląd w zmiany strukturalne spowodowane zmiennymi warunkami technologicznymi. Przeprowadzona analiza fazowa wykazała, że charakterystyczne dla tych materiałów refleksy dobrze pasują do wzorców BNO (PDF-5: 04-028-0030) oraz BNTW (PDF-5: 04-011-8085) z międzynarodowej bazy danych ICDD. Stwierdzono również, że materiały spiekane w niższych temperaturach wykazują tendencję do powstawania faz pośrednich, będących pozostałością po przeprowadzonej syntezie. Fazy te przyjęły postać Bi_2O_3 w przypadku materiałów BNO oraz Bi_2WO_6 i $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ w przypadku materiałów BNTW. Wykazana tendencja do występowania niepożądanego fazy została zredukowana w materiałach BNO wytwarzanych w wyższych

temperaturach (do ilości rzędu 6-7 % wag.). Z kolei wyższa temperatura spiekania materiałów BNTW pozwoliła na całkowite wyeliminowanie fazy pośredniej i uzyskanie materiałów jednofazowych.

Na tym etapie przeanalizowano powyższe wyniki badań i wysunięto następujące wnioski:

- Przeprowadzony proces wytwarzania i zastosowane warunki technologiczne były prawidłowe i pozwoliły na wytworzenie ceramiki o zadanym składzie chemicznym i z wysoką homogenicznością rozkładu pierwiastków.
- Materiały spiekane w wyższych temperaturach charakteryzują się nieznacznie lepszą morfologią.
- Niższa temperatura spiekania jest mniej efektywna - sprzyja występowaniu nie do końca zsyntezowanych pozostałości i tworzeniu się faz niepożądanych.
- Domieszkowanie materiału jonami tytanu i wolframu znacznie stabilizuje syntezę i proces spiekania, niezależnie od warunków technologicznych.

Analizując powyższe wnioski zdecydowano się na kontynuowanie badań tylko dla materiałów wytworzonych w wyższych temperaturach.

Z wykorzystaniem analizy Rietvelda określono wpływ ilości etapów spiekania na strukturę materiałów. Materiały BNO oraz BNTW wykazały strukturę rombową o grupach przestrzennych odpowiednio $Ima2$ oraz $I2cm$. Uzyskane parametry komórki elementarnej zarówno ceramiki BNO jak i BNTW były zbliżone do wzorców z międzynarodowej bazy danych ICDD. Zauważono, że parametrem komórki elementarnej najbardziej podatnym na warunki technologiczne jest parametr a , a większe odstępstwa w objętościach komórki elementarnej materiałów do wzorców można obserwować w przypadku ceramiki spiekanej metodą I etapową. Co więcej, zaskakująco niski stosunek parametrów b/c obserwowany w materiale BNO, sugerujący niewielkie odchylenie oktaedrów, nie występuje w takiej skali w materiale BNTW. Wybrane warunki technologiczne nie miały również znaczącego wpływu na uzyskaną gęstość względną badanej ceramiki, której wartość wynosiła powyżej 90%.

W następnym kroku porównano wpływ warunków technologicznych na charakterystyki właściwości dielektrycznych. Wyniki opracowano w formie temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej $\varepsilon'(T)$ oraz tangensa kąta strat $\text{tg}\delta(T)$. Pomiary przeprowadzono w polu pomiarowym o częstotliwości z zakresu od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$. Analiza uzyskanych wyników określiła optymalną metodę procesu spiekania swobodnego jako metodę I etapową. Do najważniejszych argumentów przemawiających za przewagą wybranych warunków technologicznych w zakresie właściwości dielektrycznych można zaliczyć co następuje:

- Gwałtowniejszy wzrost przebiegów przenikalności elektrycznej $\varepsilon'(T)$ skutkujący większą wartością ε' w wyższych zakresach temperatur, zarówno dla niskich jak i wysokich częstotliwości pola pomiarowego. Efekt ten jest obserwowalny zwłaszcza w przypadku materiału BNTW.
- Mniejsze wartości tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ uzyskane w temperaturze pokojowej w przypadku materiału BNO, niezależnie od częstotliwości przyłożonego pola pomiarowego.
- Korzystniejszy stosunek wzrostu wartości przenikalności elektrycznej do tangensa kąta strat w wysokich zakresach temperatur, w przypadku materiału BNTW.

Powyższa analiza właściwości fizykochemicznych i dielektrycznych określiła optymalne warunki technologiczne wytwarzania materiałów badanych w niniejszej pracy jako: spiekanie swobodne metodą I etapową w temperaturze spiekania $T_s = 1373\text{K}$.

Wytypowane warunki technologiczne zostały wykorzystane do realizacji drugiego etapu pracy, a mianowicie do wytworzenia ceramiki o ułamkowych stężeniach domieszek ($\text{Bi}_5\text{Nb}_{5/2}\text{Ti}_{1/4}\text{W}_{1/4}\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_{15}$ oraz $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3/2}\text{Ti}_{3/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_{15}$). Pozostałe warunki, w tym synteza i przygotowanie próbek do badań, pozostały niezmienione. Składy pośrednie poddano analogicznym badaniom mikrostrukturalnym, strukturalnym oraz dielektrycznym, a wyniki zestawiono z wynikami materiałów BNO i BNTW (przedstawionymi w pierwszym etapie pracy) w celu określenia dokładnego wpływu jonów tytanu i wolframu na omawiane właściwości. Porównania dokonano z zachowaniem zgodności warunków technologicznych. W ostatnim kroku tego etapu przeprowadzono badania spektroskopii impedancyjnej oraz analizę przewodnictwa stałoprądowego i zmiennoprądowego wszystkich materiałów wytworzonych w wybranych warunkach technologicznych. Pozwoliło to na pełną i jednoznaczną weryfikację wpływu stężenia domieszek na właściwości elektryczne materiałów, a mianowicie na przewodnictwo elektryczne materiału jako całości, a także przewodnictwo i pojemność wnętrza ziaren i obszarów granicznych.

Przeprowadzona przy pomocy metod skaningowej mikroskopii elektronowej analiza mikrostruktury uwidoczniła znaczną zmianę morfologii pod wpływem wprowadzonych modyfikatorów. Mikrostruktura materiałów BNO i BNTW $1/4$ nie różni się znacząco od siebie. W materiałach tych nie obserwuje się typowej dla struktur warstwowych mikrostruktury o charakterze igłowym, blaszkowym lub płytkowym. Nieliczne ziarna w kształcie płytek zaczynają się pojawiać dopiero w materiale BNTW $1/2$, a w ceramice BNTW $3/4$ występują już w znacznych ilościach. W tym materiale można również obserwować lokalne nakładanie się

ziaren w warstwy. Materiał BNTW wykazuje w pełni rozwiniętą mikrostrukturę warstwową z dobrze widocznym warstwowym nakładaniem się ziaren.

Analiza jakościowa oraz ilościowa składu chemicznego wykazała zgodność wyników z założoną stechiometrią, potwierdzając tym samym prawidłowość wykonanych procesów technologii. Nie zaobserwowano niepożądanych zanieczyszczeń, a analiza homogeniczności rozkładu pierwiastków wskazała na ich równomierne rozmieszczenie.

Wykorzystując metody dyfrakcji promieni rentgenowskich wykazano wpływ stężenia domieszek na strukturę krystaliczną omawianej ceramiki. Zmiany układu analizowano na podstawie wyjściowego modelu struktury materiału bazowego BNO (z zastosowaniem kartoteki z międzynarodowej bazy danych ICDD). Charakterystyczne dla tych materiałów refleksy dobrze pasowały do modelu wzorca. Zaobserwowano, że zwiększając koncentrację domieszek tytanu i wolframu o mniejszym promieniu jonowym, stała sieciowa maleje i w efekcie linie na dyfraktogramach przesuwają się nieznacznie w kierunku wyższych kątów. Analiza fazowa wykazała, że tendencja materiału BNO do powstawania fazy pośredniej w postaci Bi_2O_3 jest również widoczna dla składów pośrednich. Niemniej jednak, wraz z wprowadzeniem do układu jonów tytanu i wolframu, jej udział został zredukowany, a w przypadku materiału o maksymalnym stężeniu omawianych domieszek (BNTW) całkowicie wyeliminowany. Wykonanie analizy Rietvelda uwidocznilo istotne zmiany struktury omawianych materiałów. Badane składki pośrednie wykazały strukturę rombowa z grupą przestrzenną $Ima2$. Wraz ze wzrostem stężenia modyfikatorów wzrasta parametr a oraz maleją parametry b i c . W efekcie objętość komórki elementarnej zmniejsza się. Materiał BNTW $1/4$ charakteryzuje się zbliżoną objętością komórki elementarnej w porównaniu do materiału BNO, z kolei składki pośrednie BNTW $1/2$ oraz BNTW $3/4$ uzyskały zbliżone wartości objętości do materiału BNTW. Niski stosunek parametrów b/c obserwowany w materiale BNO, sugerujący niewielkie odchylenie oktaedrow, jest również widoczny w przypadku ceramiki BNTW $1/4$. Różnica między tymi parametrami wzrasta znacząco dla pozostałych składów. Literatura sugeruje związek między obserwowanym odchyleniem oktaedrow materiałów BNO, a ich nietypową, jak na materiały Aurivilliusa, strukturą i sekwencją układania się warstw m . Analiza strukturalna wykazała również wzrost gęstości teoretycznej materiału wraz ze wzrostem stężenia domieszek. Nie zaobserwowano takiej zależności w przypadku gęstości eksperymentalnej, a uzyskana gęstość względna mieściła się w zakresie 90% - 98%.

Na tym etapie badań sformułowano następujące wnioski:

- Przeprowadzona analiza właściwości fizykochemicznych potwierdziła zrealizowanie jednego z celów pracy, a mianowicie zaprojektowanie prawidłowych warunków technologicznych wytwarzania materiałów o ułamkowych stężeniach domieszek tytanu i wolframu.
- Znaczne zmiany morfologii pod wpływem wprowadzonych do układu domieszek tytanu i wolframu, skutkujące formowaniem się ziaren w kształcie płytek, uwidaczniają się dopiero w przypadku materiału BNTW $\frac{1}{2}$, a nasilają dla ceramiki BNTW $\frac{3}{4}$. Niemniej jednak w pełni wykształcone ziarna w kształcie płytek można obserwować tylko na obrazach mikrostruktury materiału o maksymalnym stężeniu domieszki.
- Materiały wykazały strukturę rombową z grupą przestrzenną $Ima2$. Wprowadzenie do układu domieszek tytanu i wolframu skutkuje zmniejszaniem objętości komórki elementarnej oraz zwiększaniem gęstości teoretycznej. Wprowadzona domieszka wbudowuje się w strukturę fazy końcowej, a przesunięcie linii na dyfraktogramach w kierunku wyższych kątów mówi o stopniu stężenia tych domieszek. Obecność symetrycznych, pojedynczych refleksów może świadczyć o tendencji tworzenia się jednej fazy i ujednorodnienia materiału.
- Wprowadzenie modyfikatorów wpływa na stabilizację syntezy i procesu spiekania, a największą stabilność obserwuje się w przypadku materiału o maksymalnym stężeniu domieszki.

Przeanalizowano również wpływ stężenia domieszek na właściwości dielektryczne, a mianowicie na temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$ oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(T)$ w szerokim zakresie częstotliwości przyłożonego pola pomiarowego (od $f = 100\text{Hz}$ do $f = 2\text{MHz}$). Na przebiegach charakterystyk $\epsilon'(T)$ oraz $\text{tg}\delta(T)$ dobrze obserwowalny jest podział na obszar niewielkiego, jednostajnego wzrostu (w niższych zakresach temperatur) oraz obszar gwałtownego wzrostu omawianych parametrów (w wyższych zakresach temperatur). Z tego względu analizę podzielono na weryfikację wpływu modyfikatorów na badane parametry w dolnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego, w zakresie rozpoczęcia wzrostów oraz w górnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego.

Analizując przedstawione przebiegi w dolnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego wykazano co następuje:

- Niewielka ilość wprowadzonych domieszek zwiększa przenikalność elektryczną w temperaturze pokojowej, a dopiero dalszy wzrost stopnia ich stężenia prowadzi do jej spadku. W efekcie to materiał BNTW $\frac{1}{4}$ charakteryzuje się najwyższą wartością ϵ'_{TR} , przy jednoczesnym, nieznacznym wzroście strat dielektrycznych.
- Analiza przebiegów uzyskanych w polu pomiarowym o częstotliwości $f = 10\text{kHz}$ ujawniła, że wszystkie składy pośrednie wykazują w temperaturze pokojowej znacznie mniejsze wartości strat dielektrycznych w porównaniu do materiału o maksymalnym stężeniu domieszek.
- Analiza przebiegów uzyskanych w polu pomiarowym o wysokiej częstotliwości ($f = 1\text{MHz}$) również uwiaryściła lepsze właściwości dielektryczne składów pośrednich. Materiał BNTW $\frac{3}{4}$ uzyskał w temperaturze pokojowej dwukrotnie wyższe wartości przenikalności elektrycznej w porównaniu do materiału o maksymalnym stężeniu domieszek przy jednocześnie niezmięionej wartości strat dielektrycznych.
- Potwierdzono korzystniejsze właściwości dielektryczne składów pośrednich w standardowym zakresie temperatur używania urządzeń elektronicznych ($T = 323\text{K} - T = 373\text{K}$).

Dalsza analiza wykazała, że temperaturowy zakres graniczny pomiędzy omawianymi obszarami jest silnie zależny od stężenia wprowadzonych domieszek. Zwiększanie stężenia tytanu i wolframu powoduje przesunięcie tego zakresu w kierunku niższych temperatur, co skutkuje większymi wartościami przenikalności elektrycznej w całym obszarze gwałtownego wzrostu. Przekłada się to na poprawę właściwości dielektrycznych w górnych granicach temperaturowego zakresu pomiarowego, a do najważniejszych zmian potwierdzających tę tezę można zaliczyć:

- Ceramika BNTW $\frac{3}{4}$ charakteryzuje się znacznie większymi wartościami przenikalności elektrycznej $\epsilon'_{T=700\text{K}}$ w przypadku pomiarów w polach o wysokich częstotliwościach, w porównaniu do materiału o maksymalnym stężeniu domieszki, jednocześnie wykazując dwukrotnie mniejsze wartości tangensa kąta strat dielektrycznych.
- Ceramika BNTW $\frac{1}{4}$ wykazała najmniejsze wartości tangensa kąta strat $\text{tg}\delta_{T=700\text{K}}$, a materiał BNTW $\frac{1}{2}$ wykazuje większą przenikalność elektryczną $\epsilon'_{T=700\text{K}}$ w porównaniu do materiału BNTW.

Przeprowadzona analiza wykazała, że pomimo pewnych podobieństw składów pośrednich do materiałów o skrajnych stężeniach domieszek, te pierwsze charakteryzują się nieznacznie lepszymi właściwościami dielektrycznymi, co bardziej predysponuje je do aplikacji elektronicznych. Potwierdzono tym samym osiągnięcie kolejnego celu pracy.

Warto również podkreślić, że przeprowadzona analiza ujawniła obecność wyraźnie zarysowanych ekstremów lokalnych $\text{tg}\delta_{\min}$ oraz $\text{tg}\delta_{\max}$, mających swoje podłoże w procesach o charakterze aktywacyjnym. Wykazano, że ich występowanie i nasilenie silnie zależy od stężenia modyfikatorów. Omawiane ekstrema występują tylko w przypadku materiałów o najwyższym stężeniu domieszek (BNTW $\frac{3}{4}$, BNTW) i związane są z procesami relaksacyjnymi wynikającymi z obecności ładunku przestrzennego (w tym wakansów tlenowych). Wyliczone energie aktywacji wynosiły odpowiednio $E_a = 1,08$ dla materiału BNTW $\frac{3}{4}$ oraz $E_a = 1,19$ dla materiału BNTW.

W ostatnim kroku tego etapu zweryfikowano wpływ stężenia modyfikatorów na właściwości elektryczne. Przeprowadzone badania spektroskopii impedancyjnej pozwoliły na dokładne określenie aktywności elektrycznej komponentów mikrostruktury wytworzonej ceramiki. Spójność impedancyjnych danych pomiarowych zweryfikowano testem Kramersa-Kroninga, który przyniósł pozytywne rezultaty. Analizę przeprowadzono poprzez wykreślenie zależności rzeczywistej i urojonej składowej impedancji w funkcji częstotliwości, jak również poprzez wykreślenie zależności urojonej części impedancji w funkcji części rzeczywistej w postaci wykresów Nyquist'a. Uzyskane w ten sposób charakterystyki uwidoczniły, że procesy przewodnictwa elektrycznego w badanych materiałach występują zarówno wewnątrz ziaren jak i w granicach międzyziarnowych i są ściśle związane z ich morfologią, w dużym stopniu zależną od stężenia wprowadzonych domieszek. Znajomość morfologii oraz charakter wykresów Nyquist'a pozwolił na prawidłowy dobór układów zastępczych oraz wyznaczenie pojemności i oporności komponentów mikrostruktury w szerokim zakresie temperatury. Z kolei znajomość temperaturowych przebiegów oporności pozwoliła na potwierdzenie charakteru aktywacyjnego zachodzących procesów przewodnictwa elektrycznego oraz uzyskanie informacji o energiach aktywacji obu składowych mikrostruktury. Przeprowadzono również analizę przewodnictwa zmiennoprądowego (wykorzystując prawo Jonschera) oraz stałoprądowego, z bezpośrednich pomiarów. Uzyskane na drodze obu metod wartości energii aktywacji pokrywają się ze sobą (w zakresie wysokich temperatur) oraz są zbliżone do wartości uzyskanych w wyniku wykreślenia zależności oporności komponentów mikrostruktury od temperatury, niezależnie od stężenia modyfikatorów. Analiza przebiegów współczynnika n (z prawa Jonschera) w funkcji temperatury wykazała, że mechanizm przewodnictwa

elektrycznego w wytworzonych materiałach można opisać modelem przewodnictwa OLPT, czyli poprzez tunelowanie dużych polaronów.

Analizując przeprowadzone badania elektryczne ustalono następujące wnioski:

- Składy pośrednie charakteryzują się mniejszym przewodnictwem elektrycznym w porównaniu do materiału o maksymalnym stężeniu domieszki BNTW, co potwierdza realizowanie ostatniego celu niniejszej pracy. Wnioski te jednoznacznie potwierdziła analiza przewodnictwa stałoprądowego.
- Za procesy przewodnictwa elektrycznego w badanych materiałach odpowiadają podwójnie zjonizowane luki tlenowe. Wniosek ten pokrywa się z wynikami badań dielektrycznych i potwierdza znaczny wpływ występujących w badanych materiałach wakansów tlenowych na przewodnictwo elektryczne i procesy relaksacyjne.
- Za procesy przewodnictwa elektrycznego w materiałach BNTW $\frac{1}{4}$ oraz BNTW $\frac{3}{4}$ w większej mierze odpowiadają granice ziaren, co związane jest z niejednorodnością mikrostrukturalną spowodowaną ułamkowym stężeniem domieszek i nie w pełni wykształconą mikrostrukturą o charakterze płytkowym.

6 LITERATURA

- [1] Praca zbiorowa pod redakcją Z. Surowiaka, *Elektroceramika ferroelektryczna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2004
- [2] M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*, Chemical Reviews, 2001, Vol. 101, No. 7, 1981–2018
- [3] A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology*, Mat. Res. Innovat., 4:3–26, 2000
- [4] M. Ludwiczak, *Właściwości i aktywność modyfikowanych perowskitów tytanowych w fotokatalitycznym rozkładzie wody*, Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań, 2012
- [5] E. Nogas-Ćwikiel, *Otrzymywanie proszków ceramicznych do kompozytów ceramiczno-polimerowych dla detektorów piroelektrycznych*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2012
- [6] J. Dercz, *Technologia wytwarzania oraz właściwości elektryczne i magnetyczne multiferroikowej ceramiki $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$* , Uniwersytet Śląski, Sosnowiec, 2009
- [7] Y. Inaguma, *Perovskite-Type Lithium-Ion Solid Electrolytes*. In: Kanamura, K. (eds) *Next Generation Batteries*. Springer, Singapore, 2021
- [8] D. Machura, *Technologia wytwarzania i właściwości fizyczne elektroceramiki o mieszanej warstwowej strukturze perowskitopodobnej*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2007
- [9] P. Niemiec, *Ferroelektryczno-ferrimagnetyczne materiały ceramiczne na bazie wieloskładnikowego proszku typu PZT i proszku ferrytowego*, Uniwersytet Śląski, Sosnowiec, 2016
- [10] K.S. Aleksandrov, B.V. Beznosikov, *Possible new phases in layered perovskite-like crystals*; J. Struct. Chem., 43, 1, 172-175, 2002
- [11] A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przeniosło, I. Sosnowska, I. Margiolaki, *Search for new modulations in the BiFeO_3 structure: SR diffraction and Mössbauer studies* Solid State Commun, 140, 359, 2006
- [12] G.L. Yuan, S.W. Or, Y.P. Wang, Z.G. Liu, J.M. Liu, *Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO_3 ceramics*, Solid State Commun, 138, 76, 2006
- [13] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa, S. Tanaka, *High-Tc Superconductivity of La-Ba-Cu Oxides. III –Electrical Resistivity Measurement*, Jap. J Appl Phys, 26, 151, 1987
- [14] H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *A New High-Tc Oxide Superconductor without a Rare Earth Element*, Jap. J Appl Phys, 27, 209, 1988
- [15] D. Munz, T. Fett, *Ceramics*, Berlin, Springer-Verlag, 298, 1999
- [16] S.P. Matsuda, S. Takencki, A. Soeta, T. Suzuki, K. Aihara, T. Kamo, Jap. J Appl Phys, 27, 1988, 2062
- [17] E.C. Subbarao, *A family of ferroelectric bismuth compounds*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23, 665-676, 1962

- [18] W. Weiming, L. Shijing, W. Xiaowei, B. Jinhong, L. Ping, W. Ling, *Synthesis, structures and photocatalytic activities of microcrystalline $ABi_2Nb_2O_9$ ($A = Sr, Ba$) powders*, Journal of Solid State Chemistry 184, 81-88, 2011
- [19] S.N. Ruddlesden, P. Popper, *The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure*, Acta Crystallographica, 11, 54-55, 1958
- [20] S. Nishimoto, M. Matsuda, S. Harjo, A. Hoshikawa, T. Kamiyama, T. Ishigaki, M. Miyake, *Structure determination of $n = 1$ Ruddlesden-Popper compound $HLaTiO_4$ by powder neutron diffraction*, Journal of the European Ceramics Society, 26, 725-729, 2006
- [21] K. Szot, R. Dittmann, W. Speier, R. Waser, *Nanoscale resistive switching in $SrTiO_3$ thin films*, Physica Status Solidi 1, R86, 2007
- [22] K. Szot, W. Specier, R. Carius, U. Zastrow, W. Beyer, *Localized metallic conductivity and self-healing during thermal reduction of $SrTiO_3$* , Physical Review Letters, 88, 7, 2002
- [23] M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, *Nouvelles familles de phases $MIMII 2Nb_3O_{10}$ a feuillets perovskites*, Materials Research Bulletin, 16, 1429-1435, 1981
- [24] B. Aurivillius, *Mixed bismuth oxides with layer lattices: II. Structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$* , Arkiv For. Kemi 2, 499-512, 1949
- [25] M. Adamczyk-Habrajska, *Synteza i Badania Właściwości Ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$* , Wydawnictwo Gnome, Katowice, 2012
- [26] B. Aurivillius, *Mixed bismuth oxides with layer lattices: I. The structure type of $CaNb_2Bi_2O_9$* , Arkiv For, Kemi, 1, 463-80, 1949
- [27] B. Aurivillius, *Mixed oxides with layer lattices: III. Structure of $BaBi_4Ti_4O_{15}$* , Arkiv For 3, 519, 1950
- [28] A. Wellm, *Darstellung und Charakterisierung von substituierten Dion-Jacobson Phasen M I $Ca_2Nb_3O_{10}$*
- [29] M.T. Montero, P. Millan, P. Duran-Martin, B. Jimenez, A. Castro, *Solid solutions of lead-doped bismuth layer of Aurivillius $n = 2$ and $n = 3$ oxides: structural and dielectric characterization*, Materials Research Bulletin, 33, 7, 1103-1115, 1998
- [30] <http://elektroceramika.blogspot.com/2010/11/ceramika-o-warstwowej-strukturze.html> (wejście z dnia 27.06.2024)
- [31] T. Rentschler, *Substitution of lead into the bismuth oxide layers of the $n = 2$ - and $n = 3$ -Aurivillius phases*, Materials Research Bulletin, 32, 351, 1997
- [32] K. Kendall, J. K. Thomas, H. C. zur Loye, *Synthesis and ionic conductivity of a new series of modified Aurivillius phases*, Chemistry of Materials, 7, 50-57, 1995
- [33] R. E. Newnham, R. W. Wolfe, J. F. Dorrian, *Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family*, Materials Research Bulletin, 6, 10, 1029-1039, 1971
- [34] N. A. Benedek, J. M. Rondinelli, H. Djani, P. Lightfoot, *Understanding ferroelectricity in layered perovskites: new ideas and insights from theory and experiments*, Dalton Trans., 44, 10543-10558, 2015

- [35] A. Castro, P. Millan, M.J. Martinez-Lope, J.B. Torrance, *Substitutions for Bi³⁺ into (Bi₂O₂)²⁺ layers of the Aurivillius (Bi₂O₂)(A_{n-1}B_nO_{3n+1}) oxides*, Solid State Ionics, 63, 897-901, 1993
- [36] W.J. Yu, Y.J. Kim, D.H. Ha, J.H. Lee, Y.K. Park, S. Seong, H.H. Hur, *A new manganese oxide with the Aurivillius structure: Bi₂Sr₂Nb₂MnO_{12-δ}*, Solid State Communications, 111, 705-709, 1999
- [37] Z. Zhang, H Yan, X. Dong, Y. Wang, *Preparation and electrical properties of bismuth layer-structured ceramic Bi₃NbTiO₉ solid solution*, Mater. Res. Bull. 38, 241-248, 2003
- [38] H. Djani, E. Bousquet, A. Kellou, P. Ghosez, *First-principles study of the ferroelectric Aurivillius phase Bi₂WO₆*, Phys. Rev. B 86, 054107, 2012
- [39] Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I., FTT, 1, 169, 1959
- [40] E. C. Subbarao, *Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type Structure*, J Am Ceram Soc, 45, 166, 1962
- [41] B. Aurivillius, P.H. Fang, Phys. Rev. 126, 893, 1969
- [42] D. Machura, J. Rymarczyk (Dercz), J. Ilczuk, Ceramics 103, 261, 2008
- [43] I. G. Ismailzade, Izv. AN SSSR, ser. neorg. mater., 3, 1295, 1967
- [44] C.H. Hervoches, J.T.S. Irvine, P. Lightfoot, *Two high-temperature paraelectric phases in Sr_{0.85}Bi_{2.1}Ta₂O₉*, Phys. Rev. B. 64, art. no. 100102(R), 2001
- [45] P. Boullay, G. Trolliard, D. Mercurio, J.M. Perez-Mato, L.Elcoro, *Toward a Unified Approach to the Crystal Chemistry of Aurivillius-Type Compounds.: I. The Structural Model*, J. Solid State Chem. 164, 252, 2002
- [46] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi, Appl. Phys. Lett. 74, 1904, 1999
- [47] J.G. Thompson, A.D. Rae, R.L. Withers, D.C. Craig, Acta Crystallogr. B 47, 174-180, 1991
- [48] C.H. Hervoches, A. Snedden, R. Riggs, S.H. Kilcoyne, P. Manuel, P. Lightfoot, J. Solid State Chem. 164, 280, 2002
- [49] R. Machado, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni, A.H. Tera, Phys. Rev. B 70, 214112, 2004
- [50] M. Mazurek, A. Lisińska-Czekaj, Z. T. Surowiec, E. Jartych, i D. Czekaj, *Structure and hyperfine interactions in Aurivillius Bi₉Ti₃Fe₅O₂₇ conventionally sintered compound*, Acta Physica Polonica A 119: 72–74, 2011
- [51] J. Kim, S. H. Kim, J. Kim, Y. Hwang, M. Jang, *A Study of Grain Size Dependent Ferroelectric Properties of Annealed Amorphous Bi₄Ti₃O₁₂*, J. Korean Phys. Soc., 35, 1465-1468, 1999
- [52] Z. S. Macedo, A. C. Hemandes, *Laser sintering of Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric ceramics*, Mater. Lett. 55, 217-220, 2002
- [53] Z. S. Macedo, C.R. Ferrari, A.C. Hernandez, *Impedance spectroscopy of Bi₄Ti₃O₁₂ ceramic produced by self-propagating high-temperature synthesis technique*, J.Europ. Ceram. Soc., 24, 2567-2574, 2004

- [54] D. Chen, X. Jiao, *Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders from different precursors*, Mater. Res. Bull., 36, 355-363, 2001
- [55] Z.S. Macedo, A.C. Hemandes, *A quantitative analysis of the laser sintering of bismuth titanate ceramics*, Mater. Lett. 59, 3456 — 3461, 2005
- [56] L. Zhang, R. Chu, S. Zhao, G. Li, Q. Yin, *Microstructure and electrical properties of niobium doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ layer-structured piezoelectric ceramics*, Mater. Sci. Eng. B, 116, 99-103, 2005
- [57] A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, *Structure refinement of commensurately modulated bismuth tungstate, Bi_2WO_6* , Acta Cryst. B47, 870-881, 1991
- [58] R. W. Wolfe, R.E. Newnham, *Crystal structure of Bi_2WO_6* , S. St. Comm., 7, 1969, 1797-1801
- [59] Surowiak Z, Bochenek D, Nogas-Ćwikiel E, Płońska M, Wodecka Duś B, *Technologia wytwarzania, właściwości i możliwości aplikacyjne elektroceramiki ferroelektrycznej Część III. Spiekanie i zagęszczanie ceramicznych proszków ferroelektrycznych*, Mat. Cer., Tom LIX, 2/2007
- [60] Kikuchi, T., *Synthesis of New, Layered Bismuth Titanates, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ and $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{WO}_{18}$* , J. Less-Common Met., vol. 48, pp. 319–323, 1976
- [61] Kikuchi, T., Watanabe, A., and Uchida, K., *A Family of Mixed-Layer Type Bismuth Compounds*, Mater. Res. Bull., vol.12, pp. 299-304, 1977
- [62] N. Setter, R. Waser, *Electroceramic materials*, Acta mater. 48, 151-178, 2000
- [63] A. Lisińska-Czekaj, D. Czekaj, Z. Surowiak, J. Ilczuk, J. Plewa, *Synthesis and dielectric properties of $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ceramic ferroelectrics with $m = 1, 5$* , J. Europ. Ceram. Soc., 24, 947-951, 2004
- [64] G. A. Smoleński, W. A. Isupow, A. I. Agranovska, Tez. dok. III sov. po. segnetoel., 1960
- [65] Z. Surowiak, E. G. Fesenko, *Chemia stosowana*, 30, 4, 475, 1986
- [66] A. Moure, C. Alemany, L. Pardo, *Electromechanical properties of SBN/BTN Aurivillius-type ceramics up to the transition temperature*, J. Europ. Ceram. Soc. 24, 1687-1691, 2004
- [67] T. Takenaka, K. Komuro, K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. Part. 1 (35), 5080–5083, 1996
- [68] K. Gurunathan, P. Maruthamuthu, J. Solid State Electrochem. 2, 176–180, 1998
- [69] Y. Guo, L. Chen, F. Ma, S. Zhang, Y. Yang, X. Yuan, Y. Guo, *Efficient degradation of tetrabromobisphenol A by heterostructured $\text{Ag}/\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ material under the simulated sunlight irradiation*, Journal of Hazardous Materials, 189, Issues 1–2, s. 614-618, 2011
- [70] Y. Li, R. Zheng, H. Yu, X. Cheng, T. Liu, N. Peng, J. Zhang, M. Shui, J. Shu, *Fabrication of one dimensional architecture $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ nanowires by electrospinning for lithium-ion batteries with enhanced electrochemical performance*, Electrochimica Acta 299, 894-901, 2019

- [71] Y. Li, R. Zheng, H. Yu, X. Cheng, H. Zhu, Y. Bai, , T. Liu, M. Shui, J. Shu, *Carbon-coated $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ as anode material in rechargeable batteries for enhanced lithium storage*, *Ceramics International* 44, 11505–11511, 2018
- [72] Z.G. Yang, J.L. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X.C. Lu, D.W. Choi, J.P. Lemmon, Liu, *Electrochemical energy storage for green grid*, *Chem. Rev.* 111, 3577–3613, 2011
- [73] M.S. Whittingham, *Lithium batteries and cathode materials*, *Chem. Rev.* 104, 4271–4301, 2004
- [74] G.L. Soloveichik, *Flow batteries: current status and trends*, *Chem. Rev.* 115, 11533–11558, 2015
- [75] P. Boullay, L. Palatinus, and N. Barrier, *Precession Electron Diffraction Tomography for Solving Complex Modulated Structures: the Case of $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$* , *Inorg. Chem.*, 52, 10, 6127–6135, 2013
- [76] Ghinwa Fayad. *Characterization of lamellar or nanostructured materials based on transition metal oxides for liquid phase catalysis*, Material chemistry, Normandie Université, 2018
- [77] S. Tahara, A. Shimada, N. Kumada, Y. Sugahara, *Characterization of $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ by refinement of neutron diffraction pattern, acid treatment and reaction of the acid-treated product with nalkylamines*, *Journal of Solid State Chemistry* 180, 2517–2524, 2007
- [78] N. A. Zhuk, I. V. Piir, *Electrical conductivity and dielectric permittivity of $\text{Bi}_5\text{Nb}_3 - 3x\text{M}_{3x}\text{O}_{15 - \delta}$ ($M = \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Ni}$) solid solutions*. *Inorg Mater* 44, 1362–1366 (2008)
- [79] S. Zhang, Y. Yang, Y. Guo, W. Guo, M. Wang, Y. Guo, M. Huo, *Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/bismuth niobate heterojunctions*, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 261, s. 235-245, 2013
- [80] B. Appavu, S. Thiripuranthagan, T. Sureshkumar, *Novel band gap engineered $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}/\text{N-rGO}$ composite catalyst for photo degradation of reactive dyes*, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 252, 114472, 2020
- [81] H. Cho, C.-H. Choi ^a, J.-Y. Choi, T.-G. Seong, S. Nahm ^a, C.-Y. Kang ^b, S.-J. Yoon ^b, J.-H. Kim, *Leakage current mechanism and effect of oxygen vacancy on the leakage current of $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ films*, Volume 30, Issue 2, s. 513-516, 2010
- [82] Kim et al., *Microstructure and Electrical Properties of Amorphous $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ Films Grown on Cu/Ti/ SiO_2 /Si Substrates Using RF Magnetron Sputtering*, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, no. 5, pp. 1462-1467, 2011
- [83] A.Snedden et al. / *Journal of Solid State Chemistry* 178, 180–184, 2005
- [84] A. Lisińska-Czekaj, L. Kozielski, T. Orkisz, D. Czekaj, *Otrzymywanie i właściwości dielektryczne ceramiki o mieszanej strukturze Aurivilliusa $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$* , *Ceramika/Ceramics* 89, 64-71, 2005
- [85] Z. G. Yi, Y. X. Li, Y. Liu, *Ferroelectric and piezoelectric properties of Aurivillius phase intergrowth ferroelectrics and the underlying materials design*, *Phys. Status Solidi A*, 208: 1035-1040, 2011

- [86] W. Xiao-Juan, G. Zhi-Qiang, Q. Ya-Feng, Z. Jun, C. Xiao-Bing, *Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation and conduction mechanisms in $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ ceramics*, Chinese Phys. 16 2131, 2007
- [87] D. Machura, Z. Surowiak, P. Pacek, *Influence of synthesis method on the properties of mixed Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$* , J Electroceram, 19:215–220, 2007
- [88] Z.G. Yi, Y.X. Li *, Q.B. Yang, Q.R. Yin, *La doping effects on intergrowth Bi_2WO_6 – $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ferroelectrics*, Ceramics International 34, 735–739, 2008
- [89] Wang Wei et al, *Relaxation of Dielectric Loss Peak over Intermediate Temperature Range in $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ Intergrowth*, Chinese Phys. Lett. 26 047701, 2009
- [90] Z. G. Yi, a Y. X. Li, b J. T. Zeng, a Q. B. Yang, D. Wang, Y. Q. Lu, and Q. R. Yin, *Lanthanum distribution and dielectric properties of intergrowth $\text{Bi}_{5-x}\text{La}_x\text{TiNbWO}_{15}$ ferroelectrics*, Appl. Phys. Lett. 87, 202901, 2005
- [91] Mamata Tripathy, Rohini Mani, J. Gopalakrishnan, *New substitutions and novel derivatives of the Aurivillius phases, $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* , Materials Research Bulletin 42, 950–960, 2007
- [92] H. Zou, X. Wang, Y. Hu, X. Zhu, Y. Sui, Z. Song, *Optical temperature sensing by upconversion luminescence of Er doped $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ ferroelectric materials*, AIP Advances 4, 127157, 2014
- [93] Z. G. Yi, Y. X. Li, Z. Y. Wen, S. R. Wang, J. T. Zeng, Q. R. Yin; *Intergrowth Bi_2WO_6 – $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ferroelectrics with high ionic conductivity*. Appl. Phys. Lett. 9; 86 (19): 192906, 2005
- [94] E. Ćwikiel, *Otrzymywanie ceramiki ferroelektrycznej od kuchni*, Uniwersytet Śląski, Materiały Ceramiczne, 67, 4, 421-425, Sosnowiec, 2015
- [95] M. Bara, *Wpływ jonów wapnia na strukturę ceramiki typu LMO*, Uniwersytet Śląski, Sosnowiec, 2017
- [96] M. Szumera, *Charakterystyka wybranych metod termicznych (cz.1)*, LAB, 28-34, 2017.
- [97] W. Balcerowiak, *DSC – Charakteryzowanie przemian fazowych, III SAT*, Zakopane, 49-66, 2002
- [98] M. Szachyńska-Hebda, *Analiza termiczna w badaniach materiałów biologicznych*, Technical Transactions, 6, 227-234, 2011
- [99] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa, 2002
- [100] D. Czekaj, A. Lisińska-Czekaj, D. Foryś, Z. Surowiak, *Application of thermal analysis to determine technological conditions for ferroelectric ceramics fabrication*, Ceramika/Ceramics 80, 451-456, 2003
- [101] D. Szalbot, *Wytwarzanie i właściwości ceramiki multiferroicznej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ modyfikowanej jonami homo i heterowalencyjnymi*, Uniwersytet Śląski, Sosnowiec, 2023

- [102] M. Najbar, *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2001
- [103] Z. Bojarski, H. Habla, M. Surowiec, *Materiały do nauki krystalografii*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1986
- [104] J. Przedmojski, *Rentgenowskie metody badawcze w inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 1990
- [105] W. Trzebiatowski, K. Łukaszewicz, *Zarys Rentgenograficznej Analizy Strukturalnej*, Wydawnictwo Górniczo - Hutnicze, Katowice, 1960
- [106] T. Penkala, *Zarys krystalografii*, PWN, Warszawa, 1972
- [107] T. Miruszewski, *Zbadanie właściwości strukturalnych i elektrycznych niestechiometrycznych, domieszkowanych związków typu $Sr_x(Ti,Fe)O_{3-\delta}$* , Politechnika Gdańska, 2016
- [108] G. Cichowicz, *Dyfrakcja Rentgenowska Na Materiale Proszkowym: Jakościowa I Ilościowa Analiza Mieszanin Wielofazowych W Ciele Stałym, Wersja 1.1.*, Warszawa, 2017
- [109] A. Lewińska-Romicka, *Badania nieniszczące. Podstawy defektoskopii*, WNT, Warszawa, 2001
- [110] E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli, *Komplementarne metody badań przemian fazowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2006
- [111] M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont, *Krystalografia i chemia strukturalna*, PWN, Warszawa, 1984
- [112] S. Mackiewicz, *Dyfraktometria rentgenowska w badaniach nieniszczących - nowe normy europejskie*, Krajowa Konferencja Badań Radiograficznych, Popów, 2005
- [113] A. Deptuch, *Badania struktury faz krystalicznych i ciekłokrystalicznych związków z szeregu homologicznego nOS5 metodami komplementarnymi*, Praca magisterska na kierunku Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 2015
- [114] M. Hołdyński, *Struktura krystaliczna i przewodnictwo elektryczne tlenków bizmutowo – niobowych domieszkowanych itrem*, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2010
- [115] http://kckizw.ceramika.agh.edu.pl/new/pl/files/courses/15/SEM4_wer2013_2014.pdf,
(wejście z dnia 27.06.2024)
- [116] Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1995

- [117] A. Rafalska-Łasocha, M. Grzesiak, M. Oszejka, W. Łasocha, *Rentgenowska dyfraktometria proszkowa w badaniach zabytkowych obiektów. Nowe możliwości badawcze na Wydziale Chemii UJ*, Opuscula Musealia, 19, 25–36, 2011
- [118] Z. Kosturkiewicz, *Metody krystalografii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2004
- [119] M. Rerak, *Wpływ jonów samaru i prazeodymu na właściwości ceramiki BaBi₂Nb₂O₉*, Sosnowiec, 2022
- [120] R. A. Young, *The Rietveld method*, Oxford University Press, 1993
- [121] H. M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J Appl Cryst., 2, 65, 1969
- [122] R. J. Hill, C. J. Howard, *Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method*, J Appl Cryst., 20, 467, 1987
- [123] A. Sajek, *Instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu: Kompozyty metaliczne i ceramiczne*, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki ZUT, Szczecin, 2010
- [124] A. Łasińska, *Skaningowa mikroskopia elektronowa w badaniach kryminalistycznych*, Materiały szkoleniowe, Prokuratura i Prawo, 2013
- [125] B. Grabowska, *Metody mikroskopowe w inżynierii materiałowej. Mikroskopia elektronowa*, <http://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/NTBwIM-cw5-instrukcja.pdf>. (wejście z dnia 27.06.2024)
- [126] Z. Surowiak, V. P. Dudkevich, *Cienkie warstwy ferroelektryczne*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1996
- [127] <http://kcimo.pl/pl/przedmiot/Materialoznawstwo-EAIIIB>, ćwiczenie 5 (wejście z dnia 27.06.2024)
- [128] A. Barbacki, *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2007
- [129] L. Klimek, *Elektronowy Mikroskop Skaningowy w Inżynierii Biomedycznej*, Politechnika Łódzka, Łódź, 2012
- [130] Praca zbiorowa pod redakcją Z. Brzózki, *Laboratorium analizy instrumentalnej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1998
- [131] A. Łasińska, K. Barszcz, *Ilościowa i jakościowa analiza mieszanin pirotechnicznych – SEM/EDS*, Agencja Bezpieczeństwa Wewnętrznego, Nr 11/6 s177-205, 2014
- [132] G. Słowik, *Podstawy mikroskopii elektronowej i jej wybrane zastosowania w charakterystyce katalizatorów nośnikowych*, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, 12 s. 219-243, 2020
- [133] A. Szummer, *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, WNT, Warszawa, 1994.

- [134] W. R. Herguth, G. Nadeau, *Applications of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) To Practical Tribology Problems*, Herguth Laboratories, Inc., 2004
- [135] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/elementmapping.html (wejście z dnia 27.06.2024)
- [136] Praca zbiorowa pod redakcją J. Ryczkowskiego, *Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie, a środowisko*, Uniwersytet Rzeszowski, 2012
- [137] K. Przybyłowicz, *Metody badania tworzyw metalicznych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Kielce, 2011
- [138] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, Ch. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York, Kluwer, 1981
- [139] D. K. Szponder-Kołąkowska, K. Trybalski, *Nowoczesne metody i urządzenia pomiarowe w badaniu właściwości i odpadów mineralnych*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2014
- [140] <https://www.jeolbenelux.com/JEOL-BV-News/jsm-7100f-thermal-field-emission-electron-microscope> (wejście z dnia 27.06.2024)
- [141] https://pl.wikipedia.org/wiki/Skaningowy_mikroskop_elektronowy (wejście z dnia 27.06.2024)
- [142] B.A. Boukamp, J.R. Macdonald, *Alternatives to Kronig – Kramers transformation and testing, and estimation of distributions*, Solid State Ionics 74, 85, 1994
- [143] B.A. Boukamp, *A Linear Kronig - Kramers Transform Test for Immittance Data Validation*, Journal of The Electrochemical Society, 142, 1885, 1995
- [144] J. Krupka, J. Breeze, A. Centeno, N. Alford, T. Claussen, L. Jensen, *Measurements of Permittivity, Dielectric Loss Tangent, and Resistivity of Float-Zone Silicon at Microwave Frequencies*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 54, 12, 3995-4001, 2006
- [145] W. Bogusz, F. Krok, *Elektrolity stałe - właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa, 1995
- [146] A. Chełkowski, *Fizyka dielektryków*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979
- [147] A. Kumar, S. Sharma, G. Singh, *Measurement of dielectric constant and loss factor of the dielectric material at microwave frequencies*, Progress in Electromagnetics Research, 69, 47-54, 2007
- [148] Praca zbiorowa pod redakcją J. Dudka, *Technologia, właściwości i zastosowanie ceramiki ferroelektrycznej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1985

- [149] J.M. Janik, *Fizyka chemiczna: Dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych*, PWN, Warszawa, 1989
- [150] J. Suchanicz, *Ferroelektryczność tytanianów*, WNAP, Kraków, 2008
- [151] S. Pilgrim, E. Sutherland, E. R. Winzer, *Diffuseness as a Useful Parameter for Relaxor Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 73, s. 3122- 3125, 1990
- [152] R. Skulski, *Rozmycie przemian fazowych w wybranych grupach ferroelektryków i relaksorach*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, (1820), Katowice, 1999
- [153] T. Krajewski, praca zbiorowa: *Zagadnienia fizyki dielektryków*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1970
- [154] M. Lisowski, *Pomiary rezystywności i przenikalności elektrycznej dielektryków stałych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004
- [155] A.R. West, D.C. Sinclair, N. Hirose, *Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy*, Journal of Electroceramics, 1(1), 65-71, 1997
- [156] E. Barsoukov, J. Ross Macdonald, *Impedance spectroscopy – theory, experiment and applications*, Wiley, New Jersey, 2005
- [157] K. Nitsch, *Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów elektrycznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1999
- [158] D.C Sinclair, A.R. West, *Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance*, Journal of Applied Physics 66, 3850, 1989
- [159] Z. Surowiak, D. Bochenek, J. Dudek, J. Korzekwa, M. Płońska, *Technologia wytwarzania, właściwości i możliwości aplikacyjne elektroceramiki ferroelektrycznej Część IV. Wpływ warunków otrzymywania na właściwości fizyczne ceramiki ferroelektrycznej*, Mat. Cer., Tom LX, 1/2008
- [160] R. Pampuch, K. Haberko, M. Kordek, *Nauka o procesach ceramicznych*, PWN, Warszawa, 1992
- [161] C.N.R. Rao, F.R.S., and J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry. Second Edition*, Cambridge University Press, 1997
- [162] D. Bochenek, *Technologia wytwarzania i właściwości multiferroikowej ceramiki typu PFN*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2012
- [163] J. Zhao, B. H. Yao, Q. He and T. Zhang, *Preparation and properties of visible light responsive Y³⁺ doped Bi₅Nb₃O₁₅ photocatalysts for Ornidazole decomposition*, J. Hazard. Mater., 229–230, 151, 2012

- [164] L. Chen, W. Guo, Y. Yang, A. Zhang, S. Zhang, Y. Guo, Y. Guo, *Morphology-controlled preparation and enhanced simulated sunlight and visible-light photocatalytic activity of Pt/Bi₅Nb₃O₁₅ heterostructures*, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 8342, 2013
- [165] J. S. Benjamin, *Mechanical Alloying*, Sci. Am., 234, 40, 1976
- [166] A. S. Khim, X. Junmin, *Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ by mechanical activation of coprecipitated Pb₃Fe₂O₆ and WO₃*, J. Wang, J. Alloys Compd., 343, 156, 2002
- [167] J. Dercz, J. Bartkowska, G. Dercz, P. Stoch, M. Łukasik, *Effect of Previous Milling of Precursors on Magnetoelectric Effect in Multiferroic Bi₅Ti₃FeO₁₅ Ceramic*, Int J Thermophys, 2013
- [168] J. Dercz, M. Zubko, G. Dercz, I. Matuła, *Effect of High Energy Ball Milling on the Structure and Phase Decomposition of the Multiferroic Bi₅Ti₃FeO₁₅ Ceramics*, Acta Physica Polonica A, Vol 130, 2016
- [169] J. Lis, R. Pampuch, *Spiekanie*, AGH, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo Dydaktyczne, Kraków, 2000
- [170] D. Brzezińska, *Otrzymywanie i właściwości roztworów stałych (Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y-z}Ti_ySn_z)O₃*, Uniwersytet Śląski, Sosnowiec, 2012
- [171] J. Dudek, *Technologia, właściwości i zastosowanie ceramiki ferroelektrycznej*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1985
- [172] D. Bochenek, M. Płońska, J. Dudek, Z. Surowiak, *Applications of the thermal analysis in preparation and investigation of the ceramic ferroics and multiferroics*, J. Therm. Anal. Calorim., 101:623–631, 2010
- [173] G. Wanyin, M. Deluca, W. Zhu, K. Wan, *Raman piezospectroscopic evaluation of intergrowth ferroelectric polycrystalline ceramic in biaxial bending configuration*, Journal of Applied Physics, 101(3):033501-033501-8, 2007
- [174] J. Bartkowska, J. Dercz, D. Michalik, *The origin of the ferroelectricity in the bismuth titanate Bi₄Ti₃O₁₂ with perovskite-like layered structure*, Solid State Phenomena Vol. 226, pp 17-22, 2015
- [175] J. Tellier, Ph. Boullay, N. Creon, D. Mercurio, *The crystal structure of the mixed-layer Aurivillius phase Bi₅Ti_{1.5}W_{1.5}O₁₅*, Solid State Sciences 7, 1025–1034, 2005
- [176] Ch. D. Ling, R. L. Withers, S. Schmid, J. G. Thompson, *A Review of Bismuth-Rich Binary Oxides in the Systems Bi₂O₃–Nb₂O₅, Bi₂O₃–Ta₂O₅, Bi₂O₃–MoO₃, and Bi₂O₃–WO₃*, Journal of Solid State 137, 42 61, 1998

- [177] D. Czekaj, A. Lisińska-Czekaj, K. Osińska, K. Biernacki, *Effect of Bi_2O_3 Excess on Morphology and Structure of $BiNbO_4$ Ceramics*, Archives of Metallurgy and Materials, Volume 58, Issue 4, 2013
- [178] H. Watanbe, T. Kimura, T. Yamaguchi, *Sintering of Platelike Bismuth Titanate Powder Compacts with Preferred Orientation*, Journal of the American Ceramic Society, 74, 139, 1991
- [179] J. Zhuang, X. Jiang, C. Chen, X. Huang, X. Nie, Y. Jiang, *Enhanced piezoelectric properties and low electrical conductivity of Ce doped $Bi_7Ti_{4.5}W_{0.5}O_{21}$ intergrowth piezoelectric ceramics*, Ceramics International 46, 26616-26625, 2020
- [180] Hu X., Suvorov D., J. Mater. Res., 21, 2408-2414, 2006
- [181] M. Nocuń, *Wprowadzenie do spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów ceramicznych*, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków, 2003
- [182] Z. G. Yi, Y. X. Li, Y. Wang, Q. R. Yin, *Two distinct dielectric relaxation mechanisms in the low-frequency range in $Bi_5TiNbWO_{15}$ ceramics*, Applied Physics Letters 88, 162908, 2006
- [183] S. S. Chougule, D. R. Patil, B. K. Chougule, *Electrical conduction and magnetoelectric effect in ferroelectric rich $(x)Ni_{0.9}Zn_{0.1}Fe_2O_4 + (1-x)PZT$ ME composites*, Journal of Alloys and Compounds, 452, 205–209, 2008
- [184] L. M. Hrib, O. F. Caltun, *Effects of the chemical composition of the magnetostrictive phase on the dielectric and magnetoelectric properties of cobalt ferrite-barium titanate composite*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 6644–6648, 2011
- [185] D. Triyono, S. N. Fitria, U. Hanifah, *Dielectric analysis and electrical conduction mechanism of $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ ceramics*, RCS Advances, 10, 18323-18338, 2020
- [186] J. E. Bauerle, *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30, 12, 2657-2670, 1969
- [187] L. K. Kumari, K. Prasad, R. N. P Choudhary, *Impedance spectroscopy of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ lead free ceramic*, Journal of Alloys and Compounds, 453, 325- 331, 2008
- [188] Dhak, D. Dhak, M. Das, K. Pramanik, P. Pramanik, *Impedance spectroscopy study of $LaMnO_3$ modified $BaTiO_3$ ceramics*. Materials Science and Engineering: B, 164(3), 165–171, 2009
- [189] S. Dutta, R. N. P. Choudhary, P. K. Sinha, *Impedance spectroscopy studies on Fe^{3+} ion modified PLZT ceramics*, Ceramics International, 33, 13-20, 2007

- [190] E. M. Alkoy, A. Berksoy-Yavuz, *Electrical Properties and Impedance Spectroscopy of Pure and Copper-Oxide-Added Potassium Sodium Niobate Ceramics*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 59, 10, 2012
- [191] S. Sen, R. N. P. Choudhary, *Impedance studies of Sr modified BaZr_{0.05}Ti_{0.095}O₃ ceramics*, Materials Chemistry and Physics, 87 (2-3), 256-263, 2004
- [192] B. A. Boukamp, *Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances*, Solid State Ionics, 169, 65-73, 2004
- [193] B. A. Boukamp, *Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurement in solid state electrochemistry*, Solid State Ionic, 62, 131, 1993
- [194] A. Lisińska-Czekaj, D. Czekaj, *Synthesis of Bi₅TiNbWO₁₅ Ceramics*, Archives of Metallurgy and Materials, 54, 4, 2009
- [195] D. Czekaj, *Technology, properties and applications of pzt thin films*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2002
- [196] C. Bouzidi, N. Sdiri, A. Boukhachem, H. Elhouichet, M. Férid, *Impedance analysis of BaMo_{1-x}W_xO₄ ceramics*, Superlattices and Microstructures 82, 559-573, 2015
- [197] B. Wodecka - Duś, *Właściwości perowskitowej ceramiki ferroelektrycznej na bazie tytanianu baru*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 978-83-226-3248-2, 2017
- [198] A. K. Jonscher, *The 'universal' dielectric response*, Nature, 267, 673-679, 1977
- [199] R. Waser, R. Hagenbeck, *Grain Boundaries in Dielectric and Mixed-Conducting Ceramics*, Acta mater. 48, 797-825, 2000
- [200] N. M. Beekmans, L. Heyne, *Correlation between impedance, microstructure and composition of calcia-stabilized zirconia*, Electrochimica Acta, 21, 4, 303-310, 1976
- [201] M. J. Verkerk, B. J. Middelhuis, A. J. Burgraaf, *Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO₂-Y₂O₃ ceramics*, Solid State Ionics, 6, 2, 159-170, 1982
- [202] T. van Dijk, A. J. Burgraaf, *Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)} solid solutions*, Physica Status Solidi (a), 63, 229-240, 1981
- [203] B. N. Parida, P. R. Das, R. Padhee, R. N. P. Choudhary, *Synthesis and characterization of a tungsten bronze ferroelectric oxide*, Advanced Materials, 3, 231-238, 2012
- [204] P. G. R. Achary, S. K. Dehury, R. N. P. Choudhary, *Structural, electrical and dielectric properties of double perovskites BiHoZnZrO₆ and BiHoCuTiO₆*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, 8, 2018
- [205] A. Lasia: *in Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 32, edited by B. E. Conway, J. O'M. Bockris and R. E. White, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 143-248, 1999

- [206] J. R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, 1987
- [207] S. B. Narang, D. Kaur, S. Bahel, *Dielectric properties of lanthanum substituted barium titanate microwave ceramics*, *Materials Letters*, 60, 3179—3182, 2006
- [208] D. Szalbot, M. Adamczyk, B. Wodecka-Duś, J. Dzik, M. Rerak, K. Feliksik, *Influence of calcium doping on microstructure, dielectric and electric properties of BaBi₂Nb₂O₉ ceramics*, *Processing and Application of Ceramics*, 12, 2, 171-179, 2018
- [209] M. Adamczyk, Z. Ujma, M. Pawelczyk, *Dielectric properties of BaBi₂Nb₂O₉ ceramics*, *Journal of Materials Science*, 41, 5317, 2006
- [210] M. Adamczyk, L. Kozielski, M. Pilch, *Impedance Spectroscopy of BaBi₂Nb₂O₉ ceramics*, *Ferroelectrics*, 1, 417, 1-8, 2011
- [211] A. Munpakdee, K. Pengpat, J. Tontrakoon, T. Tunkasiri, *Smart Mater. Struct.* 15, 1255, 2006
- [212] V. Sharma et al., *Conductivity relaxation and oxygen vacancies-related electron hopping mechanism in Pb_{1-x}La_{x/2}Sm_{x/2}Ti_{1-x}Fe_xO₃ solid solutions*, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 6, 3, 222-231, 2018
- [213] F. A. Kroger, H. Vink, *Relations between Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids*, *J. Solid State Phys*, 3, 307, 1956
- [214] K. Karoui, A. B. Rhaïem, K. Guidara, *Dielectric properties and relaxation behavior of [TMA]2Zn_{0,5}Cu_{0,5}Cl₄ compound*, *Physica B*, 407, 489-493, 2012
- [215] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, *Journal of Physics D: Applied Physics* 32, R57-R70, 1999
- [216] B. R. Kannan, B. H. Venkataraman, *Dielectric relaxor and conductivity characteristics of undoped and samarium doped barium bismuth niobate ferroelectric ceramics*, *Ferroelectrics Letters Section*, 43, 82-80, 2016
- [217] S. R. Elliott, *AC conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors*, *Adv. Phys.* 36 (2), 135-218, 1987
- [218] R. Punia, R. S. Kundu, M. Dult, S. Murugavel, N. Kishore, *Temperature and frequency dependent conductivity of bismuth zinc vanadate semiconducting glassy system*, *Journal of Applied Physics*, 112, 2012
- [219] M. Dult, R. S. Kundu, S. Murugavel, R. Punia, N. Kishore, *Conduction mechanism in bismuth silicate glasses containing titanium*, *Physica B*, 452, 102-107, 2014
- [220] S. MegdicheBorchani, M. Megdiche, *Electrical properties and conduction mechanism in the NaLaMnMo₆ double perovskite ceramic*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 114, 121-128, 2018

STRESZCZENIE

Praca doktorska obejmuje tematykę otrzymywania materiałów o mieszanej bizmutowej warstwowej strukturze perowskitopodobnej (M-BLPO), a konkretnie materiałów $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ otrzymanych metodą syntezy w fazie stałej z mieszaniny prostych tlenków poprzez spiekanie bezciśnieniowe w atmosferze powietrza. Materiał badań modyfikowano jonami tytanu oraz wolframu.

Praca doktorska została podzielona na sześć głównych rozdziałów. Rozdział pierwszy stanowi wprowadzenie do tematyki niniejszej pracy. W rozdziale drugim przedstawiono aktualny stan wiedzy z zakresu prezentowanego zagadnienia, jak również przegląd zastosowanej metodyki badań oraz aparatury badawczej. W części tej przedstawiono również opisane w literaturze próby optymalizacji warunków technologicznych wytwarzanych materiałów. W rozdziale trzecim sformułowano główną tezę pracy doktorskiej, a także określono ogólne i szczegółowe cele pracy, które sprowadzają się do zbadania wzajemnych relacji między warunkami technologicznymi, składem chemicznym, strukturą krystaliczną, mikrostrukturą oraz właściwościami dielektrycznymi i elektrycznymi badanych materiałów.

Rozdział czwarty stanowi część eksperymentalną pracy doktorskiej. W pierwszej kolejności przedstawiono proces technologiczny otrzymania zaprojektowanych materiałów ceramicznych. Następnie przeprowadzono badania właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych oraz dielektrycznych otrzymanych materiałów bazowych $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ oraz materiałów o pełnym stopniu stężenia domieszek $\text{Bi}_5\text{NbTiWO}_{15}$ wytworzonych w zmiennych warunkach technologicznych. Etap ten miał na celu optymalizację przeprowadzonego procesu technologicznego i wyboru najlepszych warunków do wytworzenia składów pośrednich, stanowiących główny cel pracy, a mianowicie materiałów $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1/4}\text{Nb}_{5/2}\text{W}_{1/4}\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1/2}\text{Nb}_2\text{W}_{1/2}\text{O}_{15}$ oraz $\text{Bi}_5\text{Ti}_{3/4}\text{Nb}_{3/2}\text{W}_{3/4}\text{O}_{15}$. Wyniki kompleksowej charakterystyki materiałowej wytworzonych składów pośrednich zestawiono z wynikami materiałów z poprzedniego etapu. Określono wpływ składu chemicznego na strukturę, mikrostrukturę oraz właściwości dielektryczne ceramiki w domenie temperatury, jak również na charakterystyki impedancyjne w zakresie częstotliwości. Przeprowadzono dodatkowo analizę przewodnictwa stałoprądowego oraz zmiennoprądowego. Rezultaty badań przedstawione w pracy doktorskiej dotyczą zagadnień z zakresu materiałoznawstwa, spektroskopii impedancyjnej oraz analizy strukturalnej i modelowania matematycznego. Wnioski z przeprowadzonych w części eksperymentalnej analiz przedstawiono w rozdziale piątym. Rozdział szósty stanowi zestawienie literatury cytowanej w niniejszej rozprawie doktorskiej.

ABSTRACT

This dissertation deals with the subject of preparation of mixed bismuth layered perovskite-like (M-BLPO) materials, specifically $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ materials obtained through solid-phase synthesis from a mixture of simple oxides by means of pressureless sintering under an air atmosphere. The test material was modified with titanium and tungsten ions.

The dissertation is divided into six main chapters. Chapter one provides an introduction to the subject matter of this dissertation. Chapter two presents the current state of knowledge in the field of the presented subject, as well as an overview of the applied research methodology and apparatus. This chapter also presents attempts to optimise the technological conditions for manufacturing such materials as described in the literature. Chapter three formulates the main thesis of the dissertation and defines the general and specific objectives of the dissertation, which amount to researching the interrelationship between technological conditions, chemical composition, crystalline structure, microstructure, as well as the dielectric and electrical properties of the materials studied.

Chapter four constitutes the experimental part of the dissertation. First, the technological process used to obtain the designed ceramic materials is presented. Subsequently, the author presents studies of the structural, microstructural and dielectric properties of the obtained $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ base materials as well as materials with maximum dopant concentration $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ produced under varying technological conditions. This stage was aimed at optimizing the technological process and selecting the best conditions for the manufacturing of compositions with fractional dopant concentration, namely $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1/4}\text{Nb}_{5/2}\text{W}_{1/4}\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1/2}\text{Nb}_2\text{W}_{1/2}\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_5\text{Ti}_{3/4}\text{Nb}_{3/2}\text{W}_{3/4}\text{O}_{15}$ materials, which forms the main objective of the dissertation. The results of a comprehensive materials characterisation of the manufactured intermediate compositions were compared with the results of characterisation of the materials manufactured in the previous stage. The author determined the influence of the chemical composition on the structure, microstructure and dielectric properties of the ceramics in the temperature domain as well as its influence on the impedance characteristics in the frequency domain. An additional analysis of AC and DC conductivity were performed. The research results presented in this dissertation relate to issues of materials science, impedance spectroscopy, structural analysis and mathematical modelling. The conclusions based on the analyses carried out in the experimental part are presented in chapter five. Chapter six contains a bibliography of literature cited in this dissertation.