



**Wydział Fizyki Technicznej i  
Matematyki Stosowanej**

Imię i nazwisko autora rozprawy: Natalia Anna Wójcik  
Dyscyplina naukowa: Fizyka

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Tytuł rozprawy w języku polskim: STRUKTURA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE  
MATERIAŁÓW SZKLISTYCH ZAWIERAJĄCYCH GRANULE FERROELEKTRYKA  
 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$

Tytuł rozprawy w języku angielskim: THE STRUCTURE AND ELECTRICAL  
PROPERTIES OF GLASSY MATERIALS CONTAINING FERROELECTRIC GRANULES  
OF  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$

Promotor

*podpis*

dr hab. inż. Ryszard Jan Barczyński, prof. nadzw. PG

Gdańsk, rok 2016

*Ukochanym Synkowi – Jasiowi oraz Mężowi – Tomkowi*

## Podziękowania

Chciałabym serdecznie podziękować:

- mojemu panu Promotorowi, profesorowi Ryszardowi Barczyńskiemu, za poświęcony czas, okazaną cierpliwość i ogrom wiedzy jaki mi przekazał przez cały okres kilkuletniej współpracy;
- wszystkim współpracownikom z Katedry Fizyki Ciała Stałego, a w szczególności: pani profesor Marii Gaździe, panu profesorowi Leonowi Murawskiemu, panu mgr Witoldowi Lizakowi, dr. inż. Jakubowi Karczewskiemu, mgr. inż. Marcie Prześniak-Welenc, mgr. inż. Piotrowi Kupraczowi oraz mgr. inż. Arielowi Lenarciak za nieocenioną pomoc w badaniach, cenne wskazówki w analizie wyników oraz duże wsparcie;
- mojej siostrze Martynie i ś. p. tacie Andrzejowi, którzy zawsze we mnie wierzyli i byli dumni z każdego małego sukcesu;
- mojemu ukochanemu mężowi Tomkowi i synkowi Jasiowi za czas, wyrozumiałość i wsparcie.

## Spis treści

Wykaz symboli i skrótów .....	6
1. Wstęp – cele pracy .....	7
2. Materiały szkliste zawierające granule .....	9
2.1. Przykładowe materiały szkliste zawierające granule niebędące ferroelektrykiem .....	9
2.2. Szkła zawierające granule ferroelektryka .....	11
3. Ferroelektryczna ceramika $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .....	14
3.1. Budowa krystaliczna.....	14
3.2. Właściwości elektryczne.....	17
4. Szkła boranowo-strontowe zawierające tlenki bizmutu i wanadu .....	20
4.1. Struktura szkło-ceramik zawierających fazę ferroelektryczną $\text{BiV}$ .....	21
4.2. Właściwości elektryczne szkło-ceramik zawierających fazę ferroelektryczną $\text{BiV}$ .....	23
5. Stosowane metody pomiarowe .....	25
Badania strukturalne.....	25
5.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa .....	25
5.2. Analiza termiczna .....	25
5.3. Dyfrakcja promieni rentgenowskich .....	26
5.4. Spektroskopia Ramana .....	27
Badania właściwości elektrycznych.....	28
5.5. Spektroskopia impedancyjna .....	28
6. Metody analizy impedancji liniowej.....	31
6.1. Przenikalność dielektryczna .....	31
6.2. Impedancja i przewodnictwo .....	33
7. Impedancja nieliniowa.....	38
8. Wytwarzanie materiałów.....	41
8.1. Synteza ceramiki $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .....	41
8.2. Wytop szkieł i szkło - ceramik .....	42
8.2.1. Szkła $x(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-}(100\text{-}x)\text{SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z tlenków (metoda I) oraz szkło SBO .....	43
8.2.2. Szkła $x\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}\text{-}(100\text{-}x)\text{SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z ceramiki (metoda II).....	45
9. Wyniki badań i dyskusja.....	47
9.1. Właściwości strukturalne.....	47
9.1.1. Ceramika $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .....	47
9.1.1.1. Morfologia próbek .....	47
9.1.1.2. Analiza termiczna.....	47
9.1.1.3. Analiza składu fazowego .....	48

9.1.2. Szkła $x(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-}(100\text{-}x)\text{SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z tlenków (metoda I) oraz szkło SBO	49
9.1.2.1. Morfologia próbek .....	49
9.1.2.2. Analiza termiczna.....	52
9.1.2.3. Analiza składu fazowego .....	53
9.1.3. Szkła $x\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}\text{-}(100\text{-}x)\text{SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z ceramiki (metoda II) .....	55
9.1.3.1. Morfologia próbek .....	55
9.1.3.2. Analiza termiczna.....	60
9.1.3.3. Analiza składu fazowego .....	60
9.1.4. Porównanie i podsumowanie .....	62
9.1.4.1. Morfologia próbek .....	62
9.1.4.2. Analiza termiczna.....	62
9.1.4.3. Analiza składu fazowego .....	65
9.1.5. Właściwości strukturalne — podsumowanie .....	68
9.2. Liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne — stało- i zmiennoprądowe .....	69
9.2.1. Ceramika $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .....	69
9.2.1.1. Analiza mechanizmów przewodzenia .....	69
9.2.1.2. Przenikalność dielektryczna.....	76
9.2.1.3. Nieliniowe właściwości elektryczne .....	77
9.2.1.4. Wpływ efektów nieliniowych na analizę efektów liniowych .....	81
9.2.2. Szkła $x(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-}(100\text{-}x)\text{SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z tlenków (metoda I) oraz szkło SBO	83
9.2.2.1. Analiza mechanizmów przewodzenia .....	83
9.2.2.2. Przenikalność dielektryczna.....	93
9.2.3. Szkła $x\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}\text{-}(100\text{-}x)\text{SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z ceramiki (metoda II) .....	96
9.2.3.1. Analiza mechanizmów przewodzenia .....	96
9.2.3.2. Przenikalność dielektryczna.....	106
9.2.1.3. Nieliniowe właściwości elektryczne .....	109
9.2.4. Liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne — porównanie i podsumowanie .....	113
10. Podsumowanie pracy .....	117
11. Spis rysunków .....	120
12. Spis tabel.....	126
13. Bibliografia .....	127

## ***Wykaz symboli i skrótów***

BiV — ceramika  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$

BSE — detektor elektronów wstecznie rozporoszonych (Backscattered Electron)

CPE — element o stałym kącie fazowym (Constant Phase Element)

DSC — skaningowa kalorymetria różnicowa (Differential Scanning Calorimetry)

EDS — mikroanaliza rentgenowska (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy)

$\varepsilon$  — przenikalność dielektryczna

Kompozyt BiV-SBO — kompozyt ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  i szkła boranowo-strontowego

kr — po procesie krystalizacji

LFDD — niskoczęstotliwościowa dyspersja dielektryczna (Low Frequency Dielectric Dispersion)

NCL — zachowanie prawie stałych strat (Near Constant Loss)

ncz — niskoczęstotliwościowy

NDE — nieliniowy efekt dielektryczny (Nonlinear Dielectric Effect)

$Re\varepsilon$  — składowa rzeczywista przenikalności dielektrycznej

SBO — szkło boranowo-strontowe

SE — detektor elektronów wtórnych (Secondary Electron)

SEM — skaningowa mikroskopia elektronowa (Scanning Electron Microscopy)

szcz — częstotliwości pośrednie  $T_{kr}$  — temperatura procesu krystalizacji

$T_{egzo}$  — temperatura procesu egzotermicznego

$T_{endo}$  — temperatura procesu endotermicznego

$T_g$  — temperatura przejścia szklistego

UDR — uniwersalna odpowiedź dielektryczna, uniwersalna odpowiedź dynamiczna (Universal Dielectric Response, Universal Dynamic Response)

wcz — wysokoczęstotliwościowy

XRD — dyfrakcja rentgenowska (X-ray Diffraction)

## 1. Wstęp – cele pracy

Materiały kompozytowe, oparte na ceramikach ferromagnetycznych i ferroelektrycznych, wykorzystywane są w różnych urządzeniach i elementach elektronicznych. Przeprowadzono wiele badań dotyczących takich materiałów, ale nadal brakuje podstawowych informacji o strukturze i właściwościach elektrycznych dużej liczby szkło-ceramik. Do słabo przebadanych należą szkła zawierające granule ferroelektryka  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Ferroelektryk ten charakteryzuje się dużą przenikalnością dielektryczną oraz w postaci cienkich warstw wykazuje interesujące nieliniowe właściwości optyczne. Przykładem szkła o strukturze umożliwiającej rozmieszczenie wewnątrz nanokryształów ceramiki jest szkło boranowo-strontowe. Szkło to charakteryzuje się stosunkowo niską temperaturą topnienia, co ułatwia jego wytwarzanie. Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są materiały kompozytowe — szkła boranowo-strontowe zawierające rozproszone granule  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .

Dotychczasowe doniesienia na temat właściwości elektrycznych kompozytów podobnych do badanych w ramach niniejszej pracy, ograniczają się tylko do pomiarów impedancji liniowej. W przypadku materiałów o właściwościach nieliniowych lub w których zachodzą procesy niestacjonarne, taka analiza może być niewystarczająca. Dobrym przykładem są ferroelektryki oraz kompozyty szklano-ceramiczne, które — po przyłożeniu do nich przemiennego pola elektrycznego — mogą dać odpowiedź znacząco odbiegającą od liniowej. Analiza efektów nieliniowych może dostarczyć wielu użytecznych informacji na temat zachodzących w takich materiałach przemian fazowych oraz mechanizmów przewodnictwa. Wyniki takich badań publikowane są po raz pierwszy w niniejszej rozprawie doktorskiej.

W trakcie realizacji pracy postawiono następujące cele i tezy:

1. Wytworzenie kompozytów zawierających matrycę szklaną oraz rozproszone w niej nanogranule ferroelektryka. Jako matryca szklana zostało wybrane szkło boranowo-strontowe  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ , a jako ferroelektryk wybrano wanadan bizmutu  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .
2. Materiały zostaną wytworzone tradycyjną metodą wytopu, a następnie będą poddane procesowi kontrolowanej krystalizacji; w celu otrzymania kompozytów szklano-ceramicznych. W wyniku wygrzewania próbek w odpowiedniej temperaturze i przez określony czas przewiduje się, że faza krystaliczna  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  powinna wykrytalizować w postaci nanostruktur wewnątrz matrycy szkła boranowo-strontowego ( $\text{SrB}_4\text{O}_7$ ). Wielkość

struktur, ich ilość i rozmieszczenie powinny zależeć od składu próbek oraz metody wytwarzania.

3. Za pomocą metod skaningowej mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej zostanie zbadana struktura otrzymanych szkieł i szkło-ceramik. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczona będzie zależność między składem, warunkami krystalizacji a otrzymaną strukturą próbek.

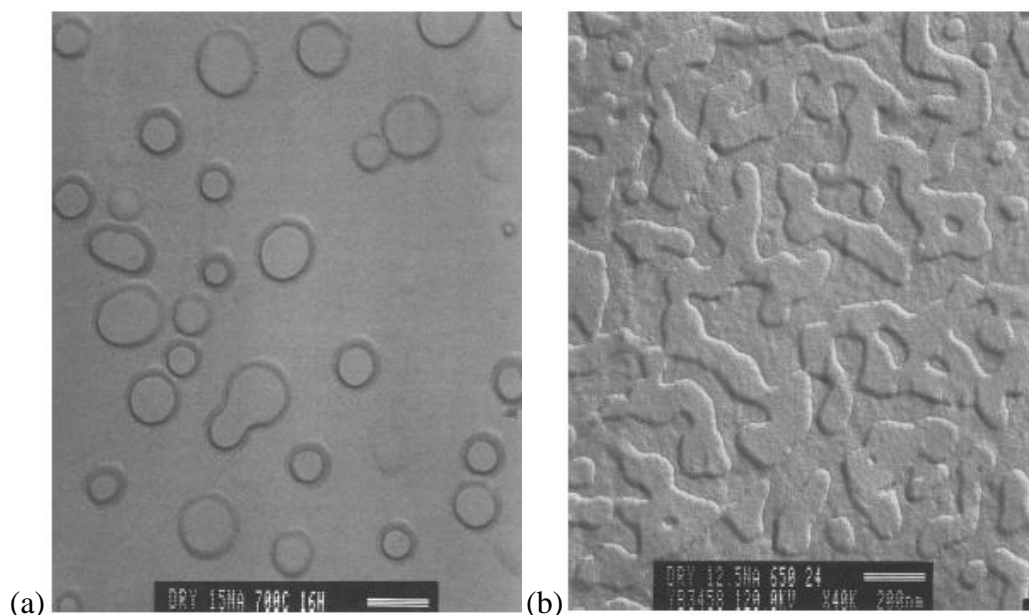
4. Liniowe właściwości elektryczne wytworzonych materiałów zbadane zostaną za pomocą spektroskopii impedancyjnej. Badanie obejmować będzie szeroki zakres częstotliwości oraz temperatury. Zbadany zostanie wpływ zmiany zawartości ceramiki, procesu krystalizacji oraz otrzymanej mikro- i nanostruktury kompozytów na ich właściwości elektryczne. Podjęta zostanie próba określenia mechanizmów przewodzenia prądu elektrycznego w badanych materiałach. Przewiduje się, że otrzymane szkła będą dobrymi dielektrykami, a próbki szkło-ceramik będą wykazywać właściwości ferroelektryczne. Zbadane zostaną także nieliniowe właściwości elektryczne wytworzonych kompozytów oraz ferroelektryka  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Wyznaczona zostanie wielkość zjawisk nieliniowych występujących w procesie przewodnictwa prądu przemiennego w badanych materiałach oraz określony ich wpływ na dokładność i prawidłowość badania impedancji liniowej. Szkło-ceramiki zawierające znaczącą ilość fazy krystalicznej powinny wykazywać nieliniowe efekty elektryczne. Efekty te skorelowane zostaną z właściwościami ferroelektrycznymi.



## 2. Materiały szkliste zawierające granule

### 2.1. Przykładowe materiały szkliste zawierające granule niebędące ferroelektrykiem

Istnieje wiele materiałów szklistych zawierających rozproszone w strukturze granule [1-9]. Kompozyt taki może powstać w wyniku separacji faz lub procesu krystalizacji szkła. Rysunek 1 przedstawia mikrografy szkieł krzemianowo-sodowych wykazujących separację faz powstałą w wyniku nukleacji zarodków krystalizacji i ich wzrostu (rysunek 1a) lub dekompozycji spinodalnej (rysunek 1b). W pierwszym przypadku separacja faz widoczna jest w postaci odizolowanych, sferycznych mikrostruktur fazy domieszkowanej rozmieszczonych w matrycy fazy macierzystej. W drugiej sytuacji każda z dwóch faz wykazuje ciągle — i w przybliżeniu o stałej szerokości — ścieżki przez strukturę w trzech wymiarach [10]. Innym przykładem szeroko przebadanych materiałów szklistych zawierających granule są szkła żelazowe o ciekawych właściwościach strukturalnych i elektrycznych. W literaturze przedmiotu znaleźć można kilka różnych modeli opisujących strukturę oraz mechanizm przewodnictwa tych szkieł [1-3, 11-23].



Rysunek 1. Mikrografy szkieł krzemianowo-sodowych wykazujących separację faz (a) ze sferami w matrycy oraz (b) ze strukturami spinodalnymi [10].

Jednymi z pierwszych badań szkieł zawierających nanostrukturalne klastry były badania struktury i przewodnictwa szkieł krzemianowo-ołowiowo-żelazowych przeprowadzone przez R. A. Anderson i in., którzy w swojej pracy [1] zasugerowali, że w szklach zawierających więcej niż 10% mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , jony Fe nie są rozmieszczone przypadkowo. Według ich modelu większość jonów Fe jest umieszczonych w odosobnionych, dobrze uporządkowanych quasi-klastrach, zawierających różne ilości jonów żelaza, które formują struktury bardzo podobne do tych w tlenkach krystalicznych:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . R. A. Anderson i in. [1] i L. Murawski [13] dodatkowo uznali, że w takim przypadku transport ładunku zachodzi od jednej elektrody do drugiej, wzdłuż łańcucha utworzonego z tych klastrów [1, 13, 14].

Podobną teorię zaproponowali M. Fahmy i in. [3] oraz D. Moon i in. [15] dla szkieł boranowo-borowo-żelazowych. Według ich tezy, w szklach zawierających mniej niż 10% mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  występują tylko dwa typy klastrów: dwuwartościowe i trójwartościowe. Stwierdzili również, że powinowactwo między jonami jest wystarczająco silne, by zredukować koncentrację odizolowanych jonów [3, 15-17].

Inny model opisujący boranowo-ołowiowe szkła zawierające jony żelaza został zaproponowany przez S. K. Mendirattę [2]. Przeprowadzone przez niego badania wykazały obecność półprzewodzącej fazy krystalicznej  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Autor uznał, że przewodnictwo w tych szklach jest mieszaniną hoppingu między jonami żelaza i przewodnictwa przez zdefektowane wysepki  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Struktura i właściwości elektryczne szkieł żelazowo-boranowo-ołowiowych zostały zbadane przez I. Ardeleana i in. [18-23]. Autorzy, stwierdzili, że jony żelaza nie formują klastrów, ale są jednorodnie rozmieszczone w matrycy szkła nawet przy dużej zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [18, 19]. Ich mechanizmem przewodnictwa stałoprądowego jest hopping małych polaronów między jonami żelaza w podobnym środowisku w niższych temperaturach i w różnym środowisku w wyższych temperaturach [22].

Najnowsze badania szkieł krzemianowo-ołowiowo-żelazowych [4, 24, 25] i boranowo-ołowiowo-żelazowych [5, 26] wykazały, że w zależności od zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  materiały te mogą być homogeniczne lub mogą zawierać amorficzne, sferyczne nanogranule albo nanokrystality. Stwierdzono, że większość jonów żelaza umieszczona jest w nanostrukturach, a w szklach zawierających fazę krystaliczną — nanokrystality utworzone są z tlenków żelaza:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Zaobserwowane nanostruktury wykazują właściwości ferromagnetyczne i lepsze przewodnictwo elektryczne niż pozostała, otaczająca je matryca szklana. W szklach boranowych pojawienie się fazy krystalicznej

skutkuje wystąpieniem dwóch procesów przewodzenia: hoppingu polaronów między rozmieszczonymi losowo w strukturze jonami żelaza oraz między jonami żelaza tworzącymi fazę krystaliczną [26]. Proces przewodnictwa w szklach krzemianowych jest bardziej złożony, a hopping małych polaronów nie jest jedynym mechanizmem przewodnictwa [4].

Na podstawie przytoczonych, niekiedy rozbieżnych, wyników badań opisujących właściwości strukturalne, magnetyczne i elektryczne szkieł można stwierdzić, że analiza materiałów granulastych nie jest trywialna. Ferromagnetyczne i ferroelektryczne materiały kompozytowe mogą mieć wiele potencjalnych zastosowań, dlatego warto badać ich właściwości.

## ***2.2. Szklą zawierające granule ferroelektryka***

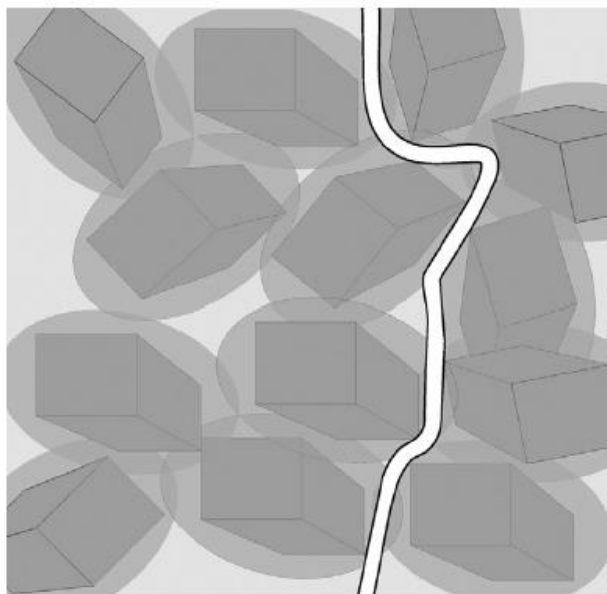
W niniejszym rozdziale zaprezentowany zostanie opis szkieł i szkło-ceramik ferroelektrycznych. W 1977 roku M. E. Lines stworzył teoretyczną koncepcję możliwości występowania zjawiska ferroelektrycznego w szklach o odpowiednio dużym zasięgu sprężenia [27]. Wkrótce eksperymentalnie potwierdzono, że za pomocą metody szybkiego chłodzenia materiały takie jak:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  można wytopić w postaci szkła. Otrzymane materiały amorficzne, zawierające oktaedry  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}$  itp.), wykazywały ferroelektrycznopodobne anomalie dielektryczne, którym poniżej temperatury krystalizacji towarzyszył odwrotny efekt piroelektryczny [28, 29]. Został on przypisany *dielektrycznemu mięknięciu* struktury, które uznano za prekursor przemiany ferro- — paraelektrycznej. Aby zgłębić istotę pochodzenia obserwowanych właściwości dielektrycznych, K. B. R. Varma i in. [30], wytworzyli cienkie warstwy amorficznego  $\text{LiNbO}_3$  i zbadali ich strukturę oraz właściwości dielektryczne. Otrzymane próbki również wykazywały ferroelektrycznopodobne anomalie dielektryczne w okolicy ich temperatury krystalizacji (550 K). Badania struktury cienkich warstw ujawniły obecność obszarów krystalicznie uporządkowanych ( $\approx 2$  nm), których wielkość rosła wraz ze wzrostem temperatury. Stwierdzono, że przyczyną zaobserwowanej anomalii dla stałej dielektrycznej jest wzrost fazy krystalicznej [30]. Jednak trudności związane z wytopem materiałów takich jak:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  i tym podobnych w stanie szklistym, bez dodatku tlenków szkłotwórczych, skierowały dalsze badania na nanokompozyty.

Nanokompozyty mogą być wytwarzane przez rozproszenie krystalitów pożądanego materiału w matrycy polimerowej, metalowej lub szklanej. Aby otrzymać kompozyty przezroczyste, najlepiej wybrać matrycę szklaną. Wytwarzanie nanokompozytów ze szkła jest efektywne, ponieważ materiał amorficzny oferuje duży stopień swobody w topograficznym i chemicznym rozmieszczeniu jego atomów składowych. Kolejną zaletą szkła jako matrycy, w której zostanie wykryształizowana faza ferroelektryczna, jest mała porowatość i niewielkie straty dielektryczne [29].

Kompozyty szklano-ceramiczne zawierające nanokryształy cechują właściwości fizyczne, których nie można uzyskać w innych materiałach. Możliwość wytworzenia szkło-ceramik o kryształach różnego typu i różnej wielkości (nano-, mikro-), pozwala w istotny sposób kontrolować ich właściwości elektryczne. Stała dielektryczna faz ferroelektrycznych jest bardzo wrażliwa na zmiany rozmiarów cząstek i ziaren oraz zmiany w strukturze aglomeratów, domen i granic ziaren. Z tego powodu wielkość kryształów i ziaren fazy ferroelektrycznej decyduje o parametrach opisujących właściwości dielektryczne szkło-ceramik [6].

Przeprowadzono wiele badań dotyczących kompozytów ferroelektrycznych. W ciągu ostatnich dwóch dekad przebadano między innymi układy, w których fazę ferroelektryczną tworzyły:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  lub  $\text{BaTiO}_3$ , a matrycę szkła stanowiły:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  lub  $\text{PbO}$  [6,7,31-33]. Fazy ferroelektryczne bardzo dobrze mieszają się ze szkłem, w wyniku czego ferroelektryczne materiały szklano-ceramiczne charakteryzują się niską temperaturę spiekania [6]. Materiały kompozytowe oparte na ceramikach ferroelektrycznych są wykorzystywane w wielu urządzeniach i elementach elektronicznych: kondensatorach, piezoelektrycznych przetwornikach ultradźwiękowych, filtrach radiowych, piroelektrycznych urządzeniach nadzoru, głośnikach wysokotonowych, brzęczkach i ferroelektrycznych układach pamięci [6, 27]. W ostatnim czasie, ze względu na obiecujące właściwości elektrooptyczne i nieliniowe właściwości optyczne, takie jak generowanie drugiej harmonicznej, dużym zainteresowaniem cieszą się przezroczyste, ferroelektryczne szkło-ceramiki [6].

Przykładem kompozytu ferroelektrycznego są szkła wanadowo-bizmutowe zawierające fazę  $\text{BaTiO}_3$ . Szkła zawierające dużą ilość tlenku wanadu zostały przebadane przez T. K. Pietrzaka i in. [34]. Autorzy uznali, że szkła te względnie łatwo ulegają termicznej nanokryształizacji, a odpowiednia obróbka cieplna zmienia ich mikrostrukturę i znacząco zwiększa przewodnictwo elektryczne. W oparciu o koncepcję *core shell* zaproponowali w nich model łatwej ścieżki przewodnictwa (rysunek 2).



**Rysunek 2. Model łatwej ścieżki przewodnictwa uwzględniający koncepcję *core shell* w nanomateriałach wanadowych [34].**

M. S. Al.-Assiri i in. zbadali nanostrukturę i właściwości dielektryczne szkieł wanadowych zawierających  $\text{BaTiO}_3$  [6, 35, 36]. Zaobserwowali, że proces krystalizacji powoduje wzrost przewodnictwa tych nanokompozytów. Wzrost ten przypisali obecności nanokryształów  $\text{V}_2\text{O}_5$  w szkło-ceramikach i utworzeniu się rozległych i gęstych sieci ścieżek przewodnictwa, umieszczonych między nanokryształami i na ich powierzchni.

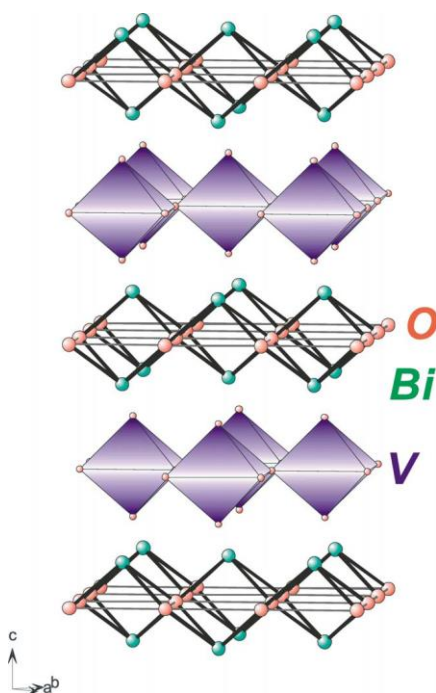
Inne badania właściwości materiałów wanadowo-bizmutowych zawierających tlenki baru i tytanu [8] wykazały, że zarówno przed, jak i po procesie krystalizacji nie są one całkowicie jednorodne, a wykryte niejednorodności są krystaliczne. Proces krystalizacji powoduje pojawienie się dodatkowych włóknistopodobnych struktur, przypuszczalnie w wyniku spinodalnej separacji faz szkła. Stwierdzono, że w fazie szklistej próbek po wytopie mechanizmem procesu przewodzenia może być hopping nakładających się polaronów. Proces przewodnictwa w materiałach po procesie krystalizacji jest bardziej złożony i składa się z dwóch różnych mechanizmów przewodzenia: wewnątrz nanostruktur i przez otaczającą je matrycę.

Zaprezentowane wyniki badań pokazały, że wytworzenie całkowicie amorficznych materiałów kompozytowych, zawierających fazę ferroelektryczną lub ferromagnetyczną, sprawia zasadnicze trudności.

### 3. Ferroelektryczna ceramika $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$

#### 3.1. Budowa krystaliczna

W bieżącym rozdziale przyjrzymy się ceramice ferroelektrycznej  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Tlenki ferroelektryczne, których skład można zapisać za pomocą ogólnego wzoru chemicznego  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{-A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ , znane są jako fazy Aurivilliusa. Fazy te zbudowane są z warstw  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  umieszczonych między warstwami perowskitu  $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ . W powyższym wzorze A oznacza jony o koordynacji dwunastościennej (np.  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), B to jony o koordynacji ośmiościennej (np.  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), a  $n$  oznacza liczbę oktaedrów tlenkowych zawartych wzdłuż grubości warstwy perowskitu. Pierwszy członek z rodziny faz Aurivilliusa,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ , zawiera pojedyncze warstwy oktaedryczne  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . Badania binarnego układu  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  wykazały istnienie fazy ferroelektrycznej  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ), nazywanej często BiV. Po przeprowadzeniu analizy strukturalnej próbek mono- i polikrystalicznych BiV stwierdzono, że wykazują one silne podobieństwa do  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ . Dlatego uznano, że BiV może być rozpatrywany jako tlenek z rodziny Aurivilliusa o  $n = 1$ , opisany wzorem  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}[\text{VO}_{3,5}\square_{0,5}]^{2-}$ , gdzie  $\square$  oznacza wakanse tlenowe, rozmieszczone wewnątrz warstwy perowskitu (rysunek 3) [37-39].



Rysunek 3. Struktura idealnego krystalicznego  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  [40].

Ceramika BiV w różnych temperaturach wykazuje trzy główne odmiany polimorficzne: niecentrosymetryczną fazę jednoskośną  $\alpha$  w temperaturze pokojowej, centrosymetryczną fazę rombowa  $\beta$  od temperatury 730 K i centrosymetryczną fazę tetragonalną  $\gamma$  stabilną powyżej 835 K. Ceramika ta topi się w temperaturze 1153 K [37, 41]. Zniekształcenia komórki krystalicznej są małe, dlatego wszystkie trzy fazy mogą być opisane przez średnie parametry podkomórki rombowej:  $a_m \approx 5,53$ ,  $b_m \approx 5,61$ ,  $c_m \approx 15,29 \text{ \AA}$  (kierunek ułożenia) [38, 39]. Związki pomiędzy parametrami komórek elementarnych wszystkich trzech odmian polimorficznych są następujące:  $a_\gamma = b_\gamma = a_m/\sqrt{2}$ ,  $c_\gamma = c_m$ ;  $a_\beta = 2a_m$ ,  $b_\beta = b_m$ ,  $c_\beta = c_m$ ;  $a_\alpha = 6a_m$ ,  $b_\alpha = b_m$  oraz  $c_\alpha = c_m$ . Małe zniekształcenia jednoskośne występujące w odmianie polimorficznej  $\alpha$  znikają, gdy wprowadzi się niewielką ilość domieszki, prawdopodobnie zastępującej wanad [42, 43].

W literaturze można znaleźć bardzo duże rozbieżności na temat struktury  $\alpha$ . Ponadto jej opis często ograniczony jest do podkomórki rombowej. Pierwsza praca na ten temat została opublikowana przez K. B. R. Varmę i in. w 1990 roku [39]. Na podstawie badań dyfrakcji promieni rentgenowskich i metody Rietvelda autorzy zdefiniowali następujące parametry sieci przestrzennej fazy rombowej  $\alpha$ :  $a = 5,543(1)$ ,  $b = 5,615(1)$ ,  $c = 15,321(3) \text{ \AA}$  i grupę przestrzenną B2cb. Użyty przez nich model oparty był na strukturze Aurivilliusa  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , która — zdaniem tych badaczy — dobrze opisuje podstawowe cechy struktury  $\alpha$  -  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .

W 1992 roku, M. Touboul i in. [44] opisali tę samą strukturę. Ich wyniki:  $a = 5,598(2)$ ,  $b = 15,292(9)$  (kierunek ułożenia),  $c = 5,532(2) \text{ \AA}$ , grupa przestrzenna Aba2, odbiegały od tradycyjnej fazy Aurivilliusa. Autorzy uzyskali niefizycznie krótkie wiązanie Bi — O o długości 1,89 Å. Wynik ten był prawdopodobnie artefaktem wynikającym z błędnego wyboru komórki elementarnej.

W 1994 roku O. Joubert i in. [42] opublikowali szczegółowy opis struktury krystalicznej  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ , wyznaczony na podstawie analizy Rietvelda, wyników otrzymanych z badań metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich i rozpraszania neutronów. W swojej pracy [42] użyli centrosymetrycznej rombowej grupy przestrzennej C2/m i trzykrotnej superkomórki ( $a = 5,6120(2)$ ,  $b = 15,2829(4)$  (kierunek ułożenia),  $c = 16,6014(5) (3 \times 5,5338) \text{ \AA}$  i  $\beta = 89,756(1)^\circ$ ). W opisie umieszczonym w ich pracy [42], warstwa perowskitopodobna  $\text{VO}_{3,5}$  jest podzielona na rzędy utworzone z naprzemiennie ułożonych tetraedrów tlenu wanadu i oktaedrów z niedoborem tlenu, wzdłuż osi modulacji.

W 1997 roku K. Sooryanaroyana i in. [45] zaproponowali alternatywny model dla podkomórki w polarnej grupie przestrzennej  $Aba2$ . W modelu tym rodzima faza Aurivilliusa zbudowana jest z warstw  $Bi_2O_2$  przedzielonych warstwami składającymi się z miejsc wanadowych wprowadzających dynamiczne nieuporządkowanie, które pozwala na oba otoczenia oktaedryczne i tetraedryczne w pobliżu miejsca nieuporządkowania. Model ten wprowadza oktaedry z niedoborem tlenu i nieuporządkowanie w miejscu wanadu, które mogą stanowić najistotniejszy element w opisywaniu ferroelektryczności. Dodatkowo jest on spójny z cechą supersieci przestrzennej wprowadzoną przez Joubert i in. [42]. Model ten nie pociąga za sobą jakichkolwiek krótkich oddziaływań Bi — O jak sugerował model przedstawiony przez M. Touboul i in. [44].

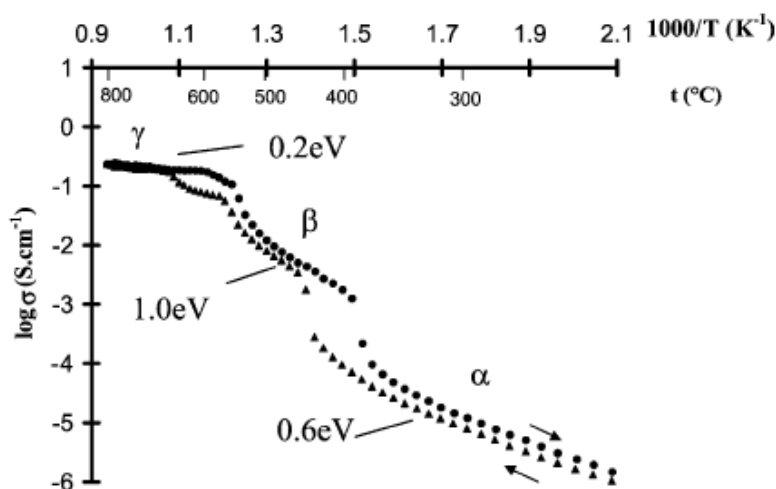
Kolejne badania strukturalne fazy  $\alpha$ - $Bi_2VO_{5,5}$  zostały przeprowadzone przez W. Zhou i in. w 1997 roku [46].  $Bi_2VO_{5,5}$  został wytworzony, odprężony i ochłodzony w atmosferze tlenu oraz zbadany tylko za pomocą mikroskopu HREM. Autorzy założyli, że wytworzenie  $Bi_2VO_{5,5}$  w czystym tlenie powinno wprowadzić redukcję związku pod wpływem warunków eksperymentu w HREM: wysokiej dynamicznej próżni połączonej z wysoką energią ogniskowania wiązki elektronów. Stwierdzili, że warstwy  $Bi_2O_2$  są częściowo obniżone w uporządkowany sposób, tworząc różne superstruktury, i zasugerowali obecność wakansów tlenowych w warstwach  $Bi_2O_2$  zamiast w warstwach V-O jak poprzednio opisywano. Podsumowanie to, jest niezgodne ze wszystkimi innymi badaniami. Wyniki otrzymane przez W. Zhou i in. [46] są charakterystyczne dla zredukowanych metali, co mogłoby sugerować, że związek  $Bi_2VO_{5,5}$  pod wpływem warunków eksperymentu ulega większej redukcji niż założyli autorzy, co zostało potwierdzone w pracy [43].

Najnowsze badania struktury odmiany polimorficznej  $\alpha$  związku  $Bi_2VO_{5,5}$ , przeprowadzone zostały przez G. Mairesse i in. w 2003 roku [40]. Autorzy skutecznie dopasowali swoje wyniki do grupy przestrzennej  $A2$  i parametrów komórki elementarnej  $a = 16,5949(3) \text{ \AA}$  ( $3 \times a_m = 5,5316 \text{ \AA}$ ),  $b = 5,6106(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,2707(3) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 90,260(2)^\circ$ . Stwierdzili, że struktura tej odmiany zbudowana jest z warstw  $[Bi_2O_2]^{2+}$  rozmieszczonych na płytach tlenków wanadu, w których atomy wanadu wykazują trzy różne otoczenia tlenu. Głównym otoczeniem w tych płytach V-O jest jednostka dwumetryczna z dwiema podwójnymi piramidami trygonalnymi, dzielącymi jedną krawędź oraz połączonymi z dwoma tetraedrami VO.



### 3.2. Właściwości elektryczne

Pierwsze badania właściwości elektrycznych ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  opublikowane przez A. A. Bush i in. [47] w 1986 roku wykazały, że poniżej temperatury 725 K jest ona ferroelektrykiem. Jej właściwości ferroelektryczne potwierdzone zostały również przez kolejne grupy badawcze V. G. Osipian, i in. [48] w 1987 roku oraz V. N. Borisov i in. [49] w 1988 roku.



Rysunek 4. Wykres Arrheniusa dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  [50].

W 1988 roku F. Abraham i in. [38] zbadali właściwości elektryczne  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  przy użyciu metody spektroskopii impedancyjnej. W zakresie wysokich temperatur (powyżej około 833 K) ceramika ta wykazuje wysokie przewodnictwo oraz niską energię aktywacji i liczbę przenoszenia jonów tlenu bliską jedności. W 1990 roku tym samym badaczom [37] udało się uzyskać w temperaturze pokojowej stabilną chemicznie fazę  $\gamma$ , przez częściowe zastąpienie wanadu innym pierwiastkiem metalu, dając początek serii materiałów BIMEVOX. W obu pracach [37, 38] wykazano, że materiały BIMEVOX w umiarkowanej temperaturze (573–873 K) są przewodnikami jonów tlenu. W wysokotemperaturowej odmianie  $\gamma$ , w temperaturze 873 K wartość przewodnictwa wynosi  $0,2 \text{ Scm}^{-1}$  z niską energią aktywacji 0,2 eV. Przewodnictwo wykazuje spadki w trakcie obu przemian fazowych  $\gamma \rightarrow \beta$  i  $\beta \rightarrow \alpha$  (rysunek 4). W odmianie  $\beta$ , w temperaturze 773 K, przewodnictwo osiąga wartość  $0,01 \text{ Scm}^{-1}$  z wysoką energią aktywacji 1 eV, zaś w odmianie  $\alpha$ , w temperaturze 573 K, wynosi  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  z energią aktywacji 0,6 eV. Według autorów wysokie przewodnictwo jonowe w 873 K

spowodowane jest występującymi w fazie wysokotemperaturowej  $\gamma$  wakansami tlenowymi. Nieuporządkowane wakanse tlenowe występują także w fazach  $\alpha$  i  $\beta$  BiV dla niższych temperatur i również są przyczyną niepomijalnego przewodnictwa jonowego. Stwierdzono, że przemiany fazowe:  $\gamma \rightarrow \beta$  oraz  $\beta \rightarrow \alpha$  odpowiedzialne są za zmniejszanie się przewodnictwa, prawdopodobnie przez zachodzące podczas przemian procesy porządkowania [37].

R. N. Vannier i in. [50] stwierdzili, że spadek zaobserwowany w przedstawionych właściwościach elektrycznych  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  jest związany ze strukturą krystaliczną każdej jego odmiany polimorficznej. Różnice pomiędzy trzema odmianami polimorficznymi są spowodowane różnym uporządkowaniem wakansów tlenowych w płytach  $\text{VO}_{3,5}$ , co tłumaczy różnice w przedstawionych właściwościach elektrycznych. Największy nieporządek zaobserwowano w wysokotemperaturowej odmianie polimorficznej  $\gamma$ , gdzie wszystkie atomy tlenu o koordynacji środowiska wynoszącej V są nieuporządkowane oraz zaangażowane w proces dyfuzji. Sytuacja ta powiązana jest z najszybszym przewodnictwem tlenu i najniższą energią aktywacji wynoszącą 0,2 eV. Spadek temperatury powoduje uporządkowanie wakansów tlenowych. Pośrednią odmianę polimorficzną  $\beta$  charakteryzuje wysoka energia aktywacji 1,0 eV, spowodowana raczej uporządkowaną strukturą, w której jedno z dwóch środowisk V-O wykazuje raczej prosty nieporządek powodujący średnią wartość przewodnictwa. Upakowanie tlenu w odmianie polimorficznej  $\beta$  jest bliskie temu w zniekształconym perowskicie z wakansami umieszczonymi po jednej stronie. Ta perowskitopodobna sieć krystaliczna nie utrzymuje się w odmianie  $\alpha$ . Przemiana fazowa  $\beta \rightarrow \alpha$  jest rekonstrukcyjna z formowaniem się typowych trójkątnych piramid podwójnych powodujących superstrukturę  $6a_m$ . Superstrukturę określono jako uporządkowanie części wakansów tlenowych wzdłuż kierunku [010]. Ten charakterystyczny dla odmiany  $\alpha$  złożony nieporządek, zawierający ograniczoną liczbę atomów tlenu, powoduje niskie przewodnictwo i średnią wartość energii aktywacji 0,6 eV.

G. Mairesse i in. [40] w 2003 roku również zajęli się analizą struktury i właściwości elektrycznych odmiany polimorficznej  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . W swojej pracy doszli do podobnych wniosków co R. N. Vannier i in. [50], że dyfuzja tlenu prawdopodobnie zachodzi wewnątrz nieuporządkowanego obszaru wzdłuż kierunku [010], co może wyjaśniać relatywnie niską energię aktywacji zaobserwowaną w tej odmianie polimorficznej, 0,6 eV, w porównaniu do 1 eV dla odmiany pośredniej  $\beta$ . Ponieważ

jednak mniejsza liczba miejsc jest zaangażowanych w ten proces, przewodnictwo odmiany  $\alpha$  pozostaje mniejsze.

K. V. R. Prasad i in. [51] w 1991 roku zbadali właściwości dielektryczne ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Badania wykazały, że stała dielektryczna (składowa rzeczywista przenikalności dielektrycznej  $\epsilon_r$ ) i tangens kąta strat ( $\tan\delta$ ) dla tej ceramiki w temperaturze pokojowej są wysokie ( $\epsilon_r \approx 90$ ,  $\tan\delta \approx 0,3$  w 300 K,  $\epsilon_r \approx 3200$ ,  $\tan\delta \approx 3,5$  w temperaturze Curie dla 100 kHz).

Właściwości dielektryczne ceramiki ferroelektrycznej  $\text{BiV}$  w formie polikrystalicznej i pojedynczego kryształu zostały zbadane przez K. Shantha i in. w 1997 roku [52, 52]. Wyniki ich badań ujawniły silny wzrost (dyspersję) obu składowych przenikalności dielektrycznej ( $\epsilon$ ) dla niskich częstotliwości. Takie zachowanie związane jest z efektem nagromadzenia ładunku przestrzennego. Ten, zaobserwowany przez autorów, silny wzrost obu składowych przenikalności dielektrycznej jest wspólną cechą ferroelektryków powiązaną ze znaczącym przewodnictwem jonowym. Zjawisko to może występować też w innych materiałach i nazywane jest niskoczęstotliwościową dyspersją dielektryczną (LFDD z ang. Low Frequency Dielectric Dispersion) [54-57].

Wzrost zaobserwowany dla składowej urojonej przenikalności dielektrycznej jest silniejszy od tego dla składowej rzeczywistej, co spowodowane jest wpływem przewodnictwa stałoprądowego na część urojoną  $\epsilon$ . Część rzeczywista przenikalności dielektrycznej rośnie wraz ze wzrostem temperatury, poczynając od temperatury 500 K. Zaobserwowany wzrost jest silniejszy bliżej temperatury Curie (725 K). Wartość składowej rzeczywistej  $\epsilon$  nadal rośnie powyżej  $T_C$  dla wszystkich zbadanych częstotliwości co według autorów [53] jest wynikiem zajścia kolejnej przemiany fazowej występującej w temperaturze około 830 K. Wysokie przewodnictwo jonowe w  $T_C$  sugeruje, że w badanym związku może występować sprzężenie między ładunkiem przestrzennym i ferroelektrycznością [53]. Dla wysokich częstotliwości nośniki ładunku nie reagują na zewnętrzne pole, dlatego mierzona stała dielektryczna związana jest głównie z wewnętrzną polaryzacją. Zdaniem autorów to wyjaśnia istnienie zaobserwowanego liniowego jej spadku w rejonie niskich częstotliwości i plateau dla wyższych częstotliwości.

#### ***4. Szkła boranowo-strontowe zawierające tlenki bizmutu i wanadu***

Szkła boranowe znane są z wysokiej stabilności termicznej, niskiej temperatury topnienia i dobrej rozpuszczalności jonów ziem rzadkich [58]. Bor w jednostce strukturalnej tlenku boru może wykazywać różną liczbę koordynacyjną, dlatego w sieci szkła możliwych jest kilka jednostek strukturalnych B-O [59, 60]. Struktura szklistego  $B_2O_3$  składa się z sieci losowo rozmieszczonych pierścieni boroxol i trójkątów  $BO_3$  połączonych wiązaniami B — O — B [61]. Jednak szkło boranowe, z powodu swojej higroskopijnej natury, łatwo staje się niestabilne. W celu zwiększenia jego stabilności, dodaje się do niego modyfikatorów takich jak: alkalia i jony ziem rzadkich [62, 63]. Do znanych stabilizatorów szkieł boranowych należą tlenki metali: MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO oraz  $Al_2O_3$  itp. [61]. Tlenki te zmieniają również inne właściwości fizyczne szkieł. Na przykład szkła boranowo-strontowe  $SrB_4O_7$  (SBO) są dobrymi dielektrykami oraz wykazują nieliniowe właściwości optyczne. Szkła SBO charakteryzuje relatywnie niska temperatura topnienia, są przezroczyste aż do długości fali  $\lambda \approx 180 \text{ nm}$  i z łatwością tworzą więźbę szkła w trakcie tradycyjnej metody wytopu. Szkło SBO jest dobrą matrycą szklaną, w której można w łatwy sposób umieścić dużą ilość różnych krystalitów ferroelektryka [29].

Szkła boranowe zawierające tlenki metali ciężkich, takich jak:  $Bi_2O_3$ , PbO oraz  $Ga_2O_3$  były badane ze względu na możliwy szeroki zakres zastosowań w urządzeniach optycznych i elektronicznych [64, 65]. Tlenek bizmutu jest modyfikatorem szkła, który powoduje wzrost gęstości oraz liniowego i nieliniowego współczynnika załamania światła. Właściwości te umożliwiają zastosowanie szkła w optyce i optoelektronice [66, 67]. Szkła boranowe zawierające  $Bi_2O_3$  wykazują zwiększoną trwałość chemiczną i stabilność termiczną [68].

Tlenek wanadu jest tlenkiem metalu przejściowego, który wewnątrz struktury szkła może być zarówno szkłotwórczy oraz może modyfikować sieć szkła. Można znaleźć wiele prac badawczych, które opisują szkła zawierające znaczące ilości  $V_2O_5$  (> 50 %mol) na przykład szkła:  $V_2O_5-P_2O_5$  [34],  $Fe_2O_3-V_2O_5-P_2O_5$  [69],  $V_2O_5-Bi_2O_3$  [70],  $ZnO-V_2O_5-P_2O_5$ ,  $GeO_2-V_2O_5-P_2O_5$  [71] oraz  $V_2O_5-TeO_2$  [72]. Porównując właściwości elektryczne szkieł wanadowych, można zauważyć, że szkła wanadowo-

bizmutowe wykazują wyższe przewodnictwo stałoprądowe niż szkła  $V_2O_5-P_2O_5$  oraz  $V_2O_5-TeO_2$  o analogicznej zawartości pentatlenku diwanadu [70].

#### **4.1. Struktura szkło-ceramik zawierających fazę ferroelektryczną BiV**

Kompozyty wytworzone ze szkła boranowo-strontowego oraz ceramiki BiV są wciąż bardzo mało przebadane. Dostępnych jest tylko kilka doniesień literaturowych opisujących właściwości kompozytów opartych na tych materiałach [29, 73, 74]. Na podstawie przedstawionych w literaturze wyników można stwierdzić, że właściwości dielektryczne ceramiki BiV mocno zależą od jej mikrostruktury, dlatego przypuszcza się, że podobnie będzie w przypadku kompozytu BiV-SBO. W celu otrzymania żądanych cech bardzo ważne jest wytworzenie kompozytu o odpowiedniej strukturze. Najbardziej popularną metodą wytwarzania takich materiałów jest wytop szkła, a następnie jego częściowa krystalizacja. W zależności od warunków krystalizacji można sterować mikrostrukturą kompozytu, która powinna składać się z matrycy szklanej i rozmieszczonych wewnątrz krystalitów fazy ferroelektrycznej BiV. Na proces krystalizacji największy wpływ ma temperatura oraz czas wygrzewania. Można się spodziewać, że stała dielektryczna i straty dielektryczne kompozytu zależą od wielkości krystalitów. Dlatego, zależnie od przeznaczenia wytwarzanego materiału i pożądanых właściwości, w składzie kompozytu należy dobrać odpowiednio zawartość BiV oraz przeprowadzić umiejętnie krystalizację szkła [6]. Krystaliczny BiV topi się w temperaturze 1160 K [37] i jego okno transmisyjne jest ograniczone do 650 nm po stronie niższych długości fal. Jest to istotne ograniczenie dla materiału wykorzystywanego do generowania drugiej harmonicznej (532 nm) promieniowania o długości fali 1064 nm. Z drugiej strony SBO jest przezroczyste aż do  $\lambda = 180 \text{ nm}$ . Warto jest więc przeanalizować dokładniej właściwości strukturalne i dielektryczne kompozytu szklano-ceramicznego BiV-SBO, mając na względzie jego potencjalne zastosowanie do urządzeń elektrooptycznych i nieliniowe właściwości optyczne [73]. W bieżącym rozdziale podsumowana zostanie dotychczasowa wiedza na temat struktury szkła boranowo-strontowego z osadzonymi wewnątrz nano- i mikrokrystalitami BiV.

Badania szklanych próbek BiV-SBO o różnym składzie, za pomocą różnicowej analizy termicznej wykazały, że temperatury: zeszklenia  $T_g$  i krystalizacji  $T_{kr}$ , wraz ze wzrostem zawartości BiV do 40% mol maleją, a powyżej tej ilości — zaczynają wzrastać.

K. B. R. Varma i in. [73] przypisali zaobserwowany wzrost obu temperatur  $T_g$  i  $T_{kr}$  możliwym zmianom zachodzącym w podstawowej jednostce strukturalnej SBO, tworzącej matrycę szklaną. Podobne zachowanie zaobserwowano dla gęstości badanych szkło-ceramik o analogicznym składzie.

Wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej dla szkło-ceramik otrzymanych w wyniku wygrzewania przez 10 lub 12 godzin w temperaturach odpowiednio 773 K lub 683 K (bliskiej pierwszego maksimum egzotermicznego), wykazały obecność fazy krystalicznej. W obu przypadkach wykryta faza została przypisana do rombowej struktury  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  o prawie identycznych parametrach komórki odpowiednio w pierwszym przypadku  $a = 5,543 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,615 \text{ \AA}$  i  $c = 15,321 \text{ \AA}$  oraz w drugim  $a = 0,5541(1) \text{ nm}$ ,  $b = 0,5615(1) \text{ nm}$  i  $c = 1,5321(3) \text{ nm}$  [73, 74]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości BiV zwiększa się wielkość krystalitów.

Badania szkieł zawierających do 50% mol BiV za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego o wysokiej rozdzielczości, wykazały sferyczne cząstki rozmieszczone w matrycy szklanej boranowo-strontowej. Wraz ze wzrostem zawartości BiV rozmiar cząstek wzrastał od 1,5 do 5 nm. Badania szkło-ceramik wykazały obecność fazy krystalicznej BiV. Wielkość krystalitów rosła wraz ze wzrostem temperatury krystalizacji od 15 do 25 nm, a wraz ze wzrostem czasu wygrzewania z 12 do 48 godzin następowało ujednoczenie i równomierne rozmieszczenie nanokrystalitów [74].

Dla próbek zawierających 50% mol BiV N. S. Prasad i in. [29] badali wpływ temperatury wygrzewania na ich strukturę. Na wykresach DTA autorzy zaobserwowali cztery maksima egzotermiczne dla temperatur: 690 K, 790 K, 910 K i 980 K, które — według nich — odpowiadały temperaturom krystalizacji różnych faz. Wyniki XRD dla próbek szklano-ceramicznych wykazały, że tylko dla najniższej temperatury wygrzewania (bliskiej pierwszego maksimum egzotermicznego) jako jedyną fazę wykryto  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  o parametrach komórki  $a = 0,5626 \text{ nm}$ ,  $b = 0,5478 \text{ nm}$  i  $c = 1,5277 \text{ nm}$ . Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania badania XRD wykrywały dodatkowe fazy krystaliczne:  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Po wygrzewaniu w temperaturze 1020 K w szkłe pozostały tylko dwie krystaliczne fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  oraz  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  i stwierdzono, że pozostałe, przejściowe, metastabilne fazy domieszki zrekombinowały i przereagowały chemicznie tworząc żądaną fazę BiV [29].

Na podstawie przedstawionych wyników można zauważyć, że aby otrzymać krystality ferroelektryczne monofazowego BiV, temperatura krystalizacji powinna być zbliżona do pierwszego maksimum egzotermicznego otrzymanego z badań DTA.

Dodatkowo, im dłuższy jest czas wygrzewania, tym wielkość krystalitów ma mniejszy rozrzut i kształt ich jest bardziej sferyczny.

#### ***4.2. Właściwości elektryczne szkło-ceramik zawierających fazę ferroelektryczną BiV***

Niniejszy rozdział pracy stanowi podsumowanie dotychczasowego stanu badań właściwości elektrycznych kompozytu opartego na ceramice wanadowo-bizmutowej (BiV) i szkle boranowo-strontowym (SBO).

Pierwsze badanie właściwości dielektrycznych szkło-ceramik BiV-SBO wykonali K. B. R. Varma i in. [73]. Ich wyniki pokazały, że wartość stałej dielektrycznej  $\epsilon_r$  zależy od ilości fazy ferroelektrycznej zawartej w kompozycie, temperatury oraz częstotliwości. Wraz ze wzrostem ilości BiV oraz temperatury, stała dielektryczna badanych próbek rośnie. W okolicy temperatury Curie dla BiV (723 K) wykryta została anomalia charakterystyczna dla ferroelektryków. Wielkość anomalii malała wraz ze wzrostem częstotliwości.

M. V. Shankar i in. [74] badali właściwości elektryczne szkieł i próbek poddanych kontrolowanej krystalizacji o składzie  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SrB}_4\text{O}_7$ . Wyniki badań stałej dielektrycznej w funkcji temperatury dla otrzymanych podczas krystalizacji kompozytów pokazały maksimum dla temperatury 750 K, która jest o około 20 K wyższa od temperatury przejścia fazowego dla krystalicznego BiV. Stwierdzono, że wyniki te wskazują na polarną naturę badanych szkło-ceramik. Zasugerowano, że obecność pozostałości przenikającego szkła o mniejszej wartości stałej dielektrycznej powoduje zmniejszenie wielkości zaobserwowanego maksimum, w stosunku do obserwowanego w krystalicznym BiV. Zdaniem autorów przesunięcie w temperaturze Curie  $T_C$  może być spowodowane wpływem sił elastycznych i elektrostrykcyjnych wywieranych na krystality biorące udział w przejściu fazowym przez otaczającą matrycę [74].

N. S. Prasad i in. [29] badali wpływ temperatury krystalizacji na właściwości elektryczne kompozytów BiV-SBO. Uznali, że zaobserwowany dla szkieł wzrost stałej dielektrycznej wraz ze wzrostem temperatury, zwłaszcza w zakresie 500–600 K może być przypisany rozwojowi krystalizacji i rozrostowi fazy BiV w matrycy szklanej SBO. Podczas dalszego wzrostu temperatury kontynuowany jest proces krystalizacji i rozrostu, a w konsekwencji następuje wzrost objętości uporządkowanych obszarów polarnych w

matrycy. W jego wyniku krystality (których rozmiary osiągają wielkość 1–2 nm) rozmieszczone i dobrze połączone wewnątrz matrycy, w tym stanie zaczynają wykazywać swoje właściwości charakterystyczne, z pewnym ograniczeniem spowodowanym otaczającą je lepką matrycą. Jej wpływ może znacząco odbijać się na temperaturze przejścia fazowego rozmieszczonej w matrycy fazy krystalicznej. Szerokie maksimum dla stałej dielektrycznej (w okolicy 760–830 K) jest przypisane przejściu fazowemu ferroelektryk — paraelektryk, analogicznemu do charakterystycznego przejścia występującego w macierzystej ceramice BiV (725 K). Szkła wykazują wyższe wartości  $\epsilon_r$  w okolicy temperatury przejścia od szkło-ceramik, co autorzy tłumaczą większym obszarem powierzchniowym w szklach (mniejsze krystality) i powiązaną z nim wyższą polaryzacją. Prasad z zespołem zbadali też proces relaksacji dielektrycznej dla strat dielektrycznych, którego energia aktywacji była dość niska i wynosiła 0,44 eV. Stwierdzili, że może być to spowodowane poziomami energetycznymi stanów typu donorowego i akceptorowego występującymi w otoczeniu pasma przewodnictwa lub walencyjnego [29].

Omówione tutaj materiały nanokompozytowe dzięki swoim właściwościom dielektrycznym i ferroelektrycznym mają duży potencjał aplikacyjny. Jednakże badania ich właściwości elektrycznych ograniczały się jedynie do bardzo ogólnej analizy przenikalności dielektrycznej.



## ***5. Stosowane metody pomiarowe***

### ***Badania strukturalne***

#### ***5.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa***

Powierzchnia przełomów próbek obserwowana była z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM z ang. Scanning Electron Microscopy) z mikroanalizą rentgenowską (EDS z ang. Energy-dispersive X-ray Spectroscopy). Metoda ta pozwoliła na przeprowadzenie jakościowych i ilościowych analiz rozkładu pierwiastków. To z kolei umożliwiło potwierdzenie składów procentowych wszystkich próbek, zaś w materiałach szklano-ceramicznych — wykrycie fazy krystalicznej, wielkości kryształitów i ich rozkładu przestrzennego.

Badania dla potrzeb niniejszej pracy wykonane zostały za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego firmy FEI model Quanta FEG 250 z użyciem wiązki o napięciu przyspieszającym 30 kV i detektora Everharta - Thornleya — elektronów wtórnych (SE z ang. Secondary Electron) pracującego w trybie wysokiej próżni (ciśnienie  $10^{-4}$  Pa). Obrazowanie wykonano na świeżych przełomach z naporowaną 7 nm warstwą złota, w celu uzyskania wyższej jakości obrazów.

Dodatkowo topografia części materiałów została zbadana przy użyciu detektora elektronów wstecznie rozporoszonych (BSE z ang. Backscattered Electron). Obrazowanie BSE jest czułe na skład chemiczny próbki. W wyniku oddziaływania wiązki pierwotnej z próbką emitowane jest spektrum elektronów wstecznie rozproszonych, które dają obraz o niskim stosunku sygnału do szumu. Stosunek ten rośnie wraz ze zwiększaniem się liczby atomowej pierwiastków zawartych w próbce. W związku z tym obszary bogatsze w cięższe pierwiastki są jaśniejsze od obszarów z pierwiastkami lżejszymi.

#### ***5.2. Analiza termiczna***

Wytopione próbki zostały zbadane za pomocą metody skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC z ang. Differential Scanning Calorimetry). Pomiary wykonano na sproszkowanych próbkach w atmosferze azotu bez wcześniejszego odpompowania tlenu. Szybkość przepływu azotu wynosiła  $50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ , a średnia masa badanej próbki

wynosiła około 5 mg. Zastosowano optymalne warunki pomiaru dla materiałów szklistych — prędkość grzania  $15 \text{ Kmin}^{-1}$ . Zakres temperaturowy pomiaru wynosił 373–813 K dla próbek szklanych oraz 373–923 K dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ . Pomiary zostały wykonane na analizatorze termicznym firmy NETZSCH modelu STA 449F1. Na podstawie wyników wyznaczono temperatury przejścia szklistego  $T_g$  oraz temperatury efektów egzo- i endotermicznych. Na podstawie literatury i wyników badań XRD i DSC efekty egzotermiczne widoczne dla próbek szklistych zdefiniowano jako proces krystalizacji, zaś dla próbek ceramicznych i szklano-ceramicznych efekty endotermiczne zdefiniowano jako procesy przejść fazowych między poszczególnymi strukturami krystalicznymi. Ponieważ położenie maksimum egzo- i endotermicznego zależy od masy badanej próbki oraz szybkości grzania, w celu charakteryzacji poszczególnych procesów podawano: temperaturę Onset ( $T_{\text{Onset}}$ ), która charakteryzuje początek procesu termicznego i nie jest zależna od wspomnianych wyżej parametrów; położenie maksimum egzo- i endotermicznego; temperaturę Endset ( $T_{\text{Endset}}$ ), która charakteryzuje koniec procesu termicznego.

### ***5.3. Dyfrakcja promieni rentgenowskich***

Wszystkie próbki po wytopie zostały zbadane za pomocą metody dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD z ang. X-ray Diffraction) w celu potwierdzenia ich amorficznej natury. Próbki zbadano ponownie po procesie odprężania, aby sprawdzić czy proces ten nie spowodował początku krystalizacji. Następnie materiały poddano kontrolowanej krystalizacji w piecu i ponownie je zbadano w celu wykrycia oraz zdefiniowania fazy krystalicznej. Badania wykonane zostały na sproszkowanych próbkach, w temperaturze pokojowej, na sprzęcie firmy Philips X 'Pert Pro MPD system z promieniowaniem  $\text{CuK}\alpha$ .

Do wyznaczania wielkości krystalitów mniejszych niż 100 nm oraz odkształceń sieciowych zastosowano metodę opartą na analizie profilu linii dyfrakcyjnej. Wykorzystano metodę aproksymacji, bazującą na pomiarze połówkowej szerokości linii dyfrakcyjnych. Na szerokość refleksu dyfrakcyjnego wpływają zarówno czynniki fizyczne (wielkość krystalitów, zniekształcenia sieciowe), jak i aparaturowe. Udział czynników aparaturowych eliminuje się, stosując próbkę wzorcową, której refleksy nie wykazują poszerzenia fizycznego. Jako wzorca użyto dyfraktogramu wytworzonej

ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ . Wyliczenia wykonano na podstawie położenia i szerokości połówkowych minimum trzech refleksów, z których wyciągnięto wartość średnią. Wielkość krystalitów wyznaczono za pomocą równania Scherrera:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{B_k \cos \theta} \quad (1)$$

Gdzie:  $B_k$  to szerokość refleksu zależna od wielkości krystalitów (rad),  $K$  to stała w dalszych rozważaniach przyjęta jako równa jedności,  $\lambda$  to długość fali promieniowania ( $\text{\AA}$ ),  $D_{hkl}$  to średnia wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do (hkl), ( $\text{\AA}$ ), a  $\theta$  to kąt Bragga.

Średnie odkształcenie sieciowe obliczono przy użyciu zależności Taylora:

$$e = \frac{B_z}{4 \tan \theta} \quad (2)$$

Gdzie:  $B_z$  to poszerzenie wynikające ze zniekształceń sieciowych.  $B$  opisuje poszerzenie strukturalne, które jest różnicą w szerokości refleksu pomiędzy wzorcem i próbką badaną

$$[75-77]: B_k = B_{pb} - B_{wz}; B_z = \sqrt{B_{pb}^2 - B_{wz}^2}.$$

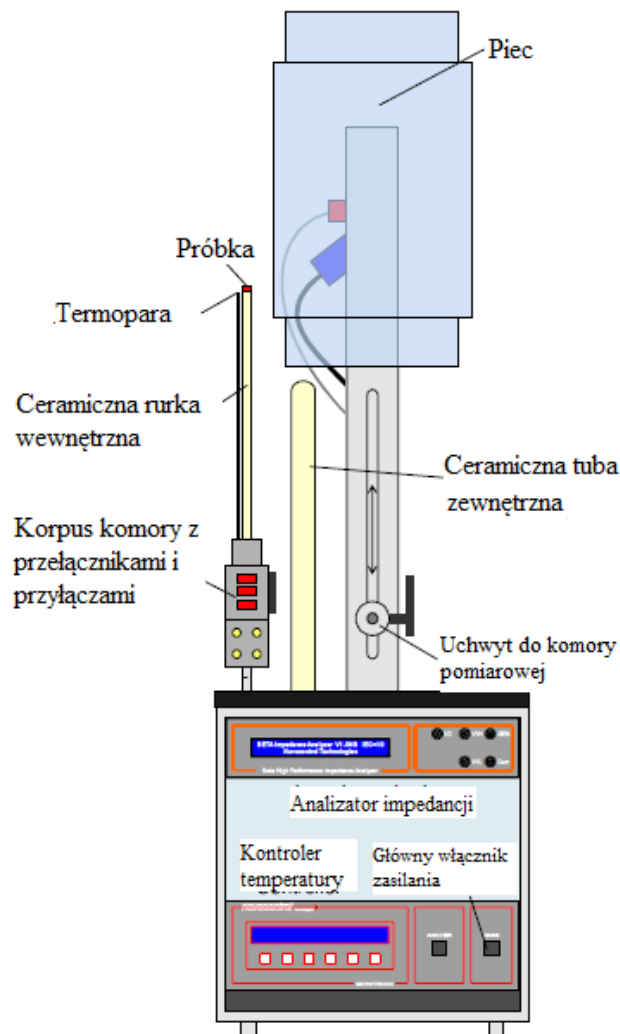
#### 5.4. Spektroskopia Ramana

Próbki po procesie krystalizacji, w których nie wryto fazy krystalicznej metodą XRD, zostały zbadane za pomocą metody spektroskopii ramanowskiej. Metoda ta wykazuje większą czułość niż XRD. Widma Ramana otrzymano przy użyciu spektrometru mikro-Ramana firmy Renishaw z mikroskopem konfokalnym InVia. Sproszkowane próbki pobudzano jonowym laserem argonowym emitującym fale o długości 514 nm, o mocy pracy na poziomie 50 mW. Wszystkie próbki były pobudzane pięć razy w zakresie pomiędzy 100 i 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

## Badania właściwości elektrycznych

### 5.5. Spektroskopia impedancyjna

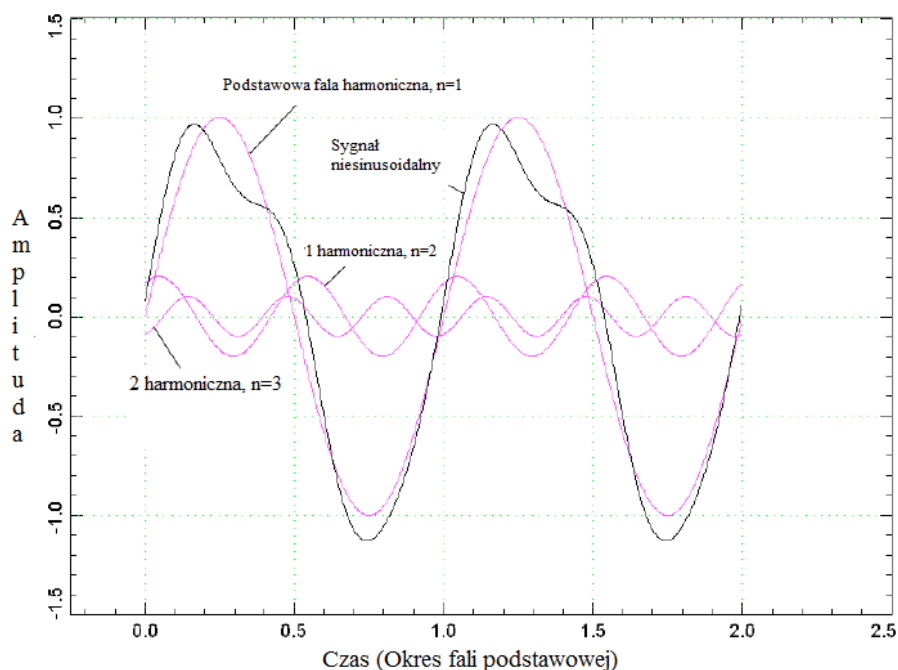
Podstawową metodą wykorzystywaną na potrzeby niniejszej pracy do określania właściwości elektrycznych jest spektroskopia impedancyjna. W badaniach spektroskopii impedancyjnej stałe napięcie zmiennoprądowe przykładane jest do próbki, a następnie analizator impedancji mierzy odpowiedź w postaci zespolonej impedancji  $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$  między elektrycznymi portami badanego układu, w zależności od częstotliwości  $\omega/(2\pi)$ . Tutaj wykorzystano metodę dwupunktową, gdzie próbka w kształcie dysku, ze złotymi elektrodami naparowanymi po obu stronach, została umieszczona między dwiema platynowymi elektrodami.



Rysunek 5. Piec wysokotemperaturowy Novotherm HT z komorą pomiarową [78].

Przebieg wielu procesów transportu ładunku znacząco zależy od temperatury i częstotliwości sygnału pobudzającego. Do przeprowadzenia pomiarów w wysokich temperaturach użyto pionowego pieca rurowego ze specjalną wysokotemperaturową komorą pomiarową (rysunek 5) Novotherm HT 1600. Próbkę, otoczoną dwiema platynowymi elektrodami, umieszczano między dwoma ceramicznymi krążkami na szczycie długiej ceramicznej rurki wewnętrznej. Następnie nakładano na nią szczelną, ceramiczną rurę zamkniętą od góry, a na nią metalową rurę ochronną. Tak przygotowaną komorę pomiarową wsuwano do pieca, wyposażonego w sylitowe elementy grzewcze. Komora pomiarowa wyposażona była w termoparę pozwalającą na dokładny pomiar temperatury próbki.

Dla próbek szklistych pomiary zostały wykonane w zakresie temperatur 373–813 K, a dla ceramiki 373–923 K, z krokiem co 10 K, w atmosferze powietrza. Zakres częstotliwości wynosił od 10 mHz do 1 MHz, a wartość napięcia przykładanego pobudzenia przemiennego wynosiła 1 V<sub>rms</sub>. Badania impedancji wykonano na szerokopasmowym spektrometrze impedancyjnym firmy Novocontrol Concept 40. Pomiary przeprowadzono dla rosnącej i malejącej temperatury, a jeden cały cykl pomiarowy trwał około 3 dni.



Rysunek 6 Niesinusoidalny sygnał i jego składowe harmoniczne [78].

Użyty spektrometr impedancyjny pozwalał również na pomiar wyższych harmonicznych prądu, czyli impedancji nieliniowej. Jeśli badany układ nie jest liniowy, sygnał odpowiedzi, oprócz podstawowej fali harmoniczej (czysto sinusoidalnej), będzie zawierać dodatkowe składowe dla wielokrotności częstotliwości pobudzającej generatora  $\omega/(2\pi)$ . Dodatkowe składowe częstotliwości są nazywane wyższymi harmonicznymi. Każda harmoniczna jest opisana przez amplitudę i kąt fazowy w odniesieniu do częstotliwości podstawowej, jak pokazano na rysunku 6.

Pomiary nieliniowe zostały przeprowadzone w analogicznych warunkach do pomiarów impedancji liniowej. Dodatkowo wykonano badania w funkcji napięcia przykładanego pobudzenia przemiennego w zakresie 0,01–3 V<sub>rms</sub>.

Otrzymane wyniki pomiarów impedancji zostały przeanalizowane za pomocą programu OriginPro 9.1.

## 6. Metody analizy impedancji liniowej

Analiza zespolonej impedancji często pozwala na powiązanie właściwości elektrycznych z mikrostrukturą materiału. Do opisu właściwości dielektrycznych materiałów mogą zostać użyte różne funkcje dielektryczne, takie jak zespolona stała dielektryczna  $\epsilon^*$ , zespolona impedancja  $Z^*$  i zespolona przewodność  $\sigma^*$ . W zależności od dynamiki mechanizmów i warunków pomiaru wybiera się zwykle parametry dogodniejsze do analizy i lepiej ilustrujące zachodzące procesy. Ich wzajemne relacje wyglądają następująco:  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ ,  $Z^* = Z' - jZ'' = \frac{1}{j\omega C_0 \epsilon^*}$  i  $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$  gdzie:  $j$  jest jednostką urojoną, a  $C_0$  jest pojemnością geometryczną i jest wyrażona wzorem:  $C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{t}$ ,  $\epsilon_0$  to przenikalność elektryczna w próżni,  $A$  to pole powierzchni podzielone przez odległość pomiędzy okładkami  $t$  [79].

Odpowiedź układu dielektrycznego, zawierającego indukowane lub trwałe dipole, może być opisywana przez zespoloną przenikalność dielektryczną i zwykle jest nie-Debye'owska. Przewodnictwo stałoprądowe z ruchliwymi nośnikami, mimo że może być aktywowane termicznie, często nie zawiera zachowania dyspersyjnego, a jego wielkość nie jest istotnie związana z elektryczną odpowiedzią dipolową. Nawet, gdy w zakresie częstotliwości zwykle mierzonym w spektroskopii impedancyjnej nie widać dyspersji dielektrycznej, to stała dielektryczna zawiera graniczną wartość wysokoczęstotliwościową  $\epsilon_{D\infty}$  (dla materiałów rzeczywistych większą od jedności) [79].

W przeciwieństwie do układów dielektrycznych, czyste systemy przewodzące zawierają tylko ruch monopoli. Ich odpowiedź jest najlepiej modelowana przez zespoloną rezystywność (lub impedancję)  $\rho^*(\omega) = \rho'(\omega) + i\rho''(\omega) = 1/\sigma(\omega)$  i zazwyczaj zawiera relaksację dyspersyjną. Rezystywność stałoprądowa,  $\rho_0 \equiv \rho'(0)$ , jest najczęściej aktywowana termicznie i czasami tak wysoka, że w niskich temperaturach nie można jej poprawnie wyznaczyć w eksperymentalnie dostępnym rejonie niskiej częstotliwości [79].

### 6.1. Przenikalność dielektryczna

Modelowanie procesów relaksacji wyrażonych przez przenikalność dielektryczną może być wykonywane przy użyciu różnych równań empirycznych: Debye'a, Cole'a-Cole'a, Cole'a-Davidsona oraz Havriliaka-Negami'ego [80]. Do modelowania wyników przenikalności dielektrycznej w niniejszej pracy użyto relacji Cole'a-Cole'a. Jednym ze

sposobów przedstawienia wyników jest wykres Cole'a-Cole'a, pokazujący składową urojoną przenikalności dielektrycznej w funkcji składowej rzeczywistej, zazwyczaj widoczny w postaci mniej lub bardziej zniekształconego półokręgu. Proces relaksacji monodispersyjnej — Debye'owskiej przedstawia idealny półokrąg na wykresie Cole'a-Cole'a. Spłaszczenie łuku, czyli przesunięcie jego środka poniżej osi rzeczywistej, świadczy o polidispersyjnej naturze procesu relaksacyjnego. Do modelowania takiego procesu najbardziej wygodną metodą jest użycie relacji Cole'a-Cole'a, gdzie zespolona przenikalność dielektryczna jest opisana przez relację empiryczną [80]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3)$$

Gdzie:  $\varepsilon^*$  to przenikalność dielektryczna,  $\varepsilon_s$  i  $\varepsilon_\infty$  to przenikalność dielektryczna dla częstotliwości statycznej i częstotliwości dążącej do nieskończoności,  $\tau$  to czas relaksacji dielektrycznej, oraz  $\alpha$  to parametr Cole'a-Cole'a zawierający się pomiędzy 0 i 1. Dla idealnej relaksacji Debye'a,  $\alpha = 0$ , a gdy  $\alpha > 0$  oznacza to, że w procesie relaksacji mamy do czynienia z rozkładem czasów relaksacji.

Czas relaksacji procesu aktywowanego termicznie jest opisany relacją Arrheniusa [81]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad (4)$$

Gdzie:  $\tau_0$  to czas relaksacji dla temperatury dążącej do nieskończoności i  $E_A$  to energia aktywacji. Dodatkowo gdy przewodnictwo elektryczne jest dominujące dla zakresu niskich częstotliwości, do równania dodaje się człon opisujący wkład przewodności [82]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} - j \frac{\sigma^*}{\varepsilon_0 \omega^s} \quad (5)$$

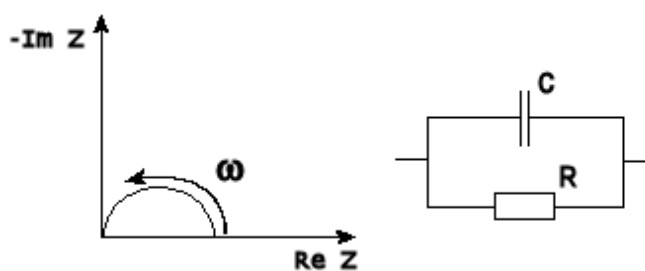
Gdzie:  $s$  jest wykładnikiem bezwymiarowym ( $0 < s < 1$ ).



## 6.2. Impedancja i przewodnictwo

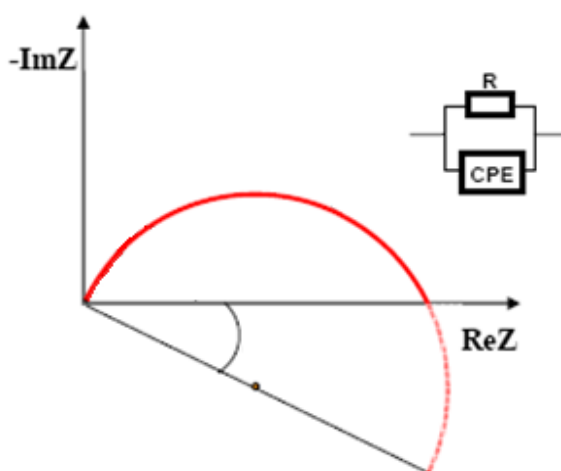
Inną metodą prezentacji wyników badań impedancyjnych jest wykres Nyquista pokazujący urojoną składową impedancji w funkcji składowej rzeczywistej. Wykres ten często również ma postać zniekształconego półokręgu. W przypadku, gdy w materiale występuje więcej niż jeden proces relaksacji, będą one widoczne w postaci dwóch lub więcej łuków. Jeśli badania zostaną przeprowadzone dla różnych temperatur, można otrzymać zestaw półokręgów o tych samych kształtach, ale innych wymiarach.

Aby otrzymać podstawowe parametry elektryczne badanego materiału z pomiarów, często stosuje się analizę odpowiednio dobranego układu zastępczego (równoważnego). Powinien on modelować zmierzone przebiegi oraz być dobrym modelem zjawisk fizycznych zachodzących w badanym materiale. W tym celu każdemu procesowi fizycznemu przyporządkowuje się właściwy zestaw elementów typu RLC (lub bardziej złożonych) o należytych parametrach i tworzy się z nich obwód elektryczny. Na przykład: przyelektrodowej warstwie podwójnej należy przyporządkować kondensator, a przewodnictwu omowemu — rezystor. Istnieją bardziej złożone elementy, najczęściej używany to element stałofazowy CPE (element o stałym kącie fazowym z ang. Constant Phase Element), którego impedancja jest wyrażona wzorem:  $Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega\tau)^{1-\alpha}}$ , gdzie parametr  $\alpha$  opisuje szerokość rozkładu czasu relaksacji i w opisie materiałów dielektrycznych zwykle zawiera się w przedziale (0, 1). Wiele procesów przybliża się elementem CPE ponieważ w praktyce dobrze oddaje on charakter przebiegu impedancji. Poniżej przedstawiono proste przykłady układów zastępczych [83].



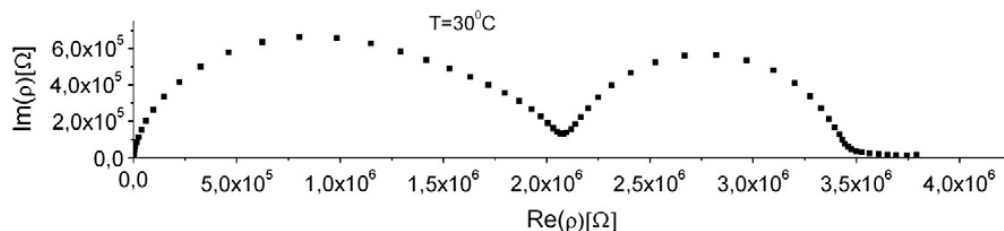
Rysunek 7. Wykres Nyquista dla równoległego układu RC [83].

Na rysunku 7 widoczny jest równoległy obwód RC, który może przedstawiać na przykład: przybliżenie pojemności próbki jako kondensatora ( $C$ ) i przewodności omowej jako rezystora ( $R$ ). Jego wykres Nyquista jest idealnym półkolem.

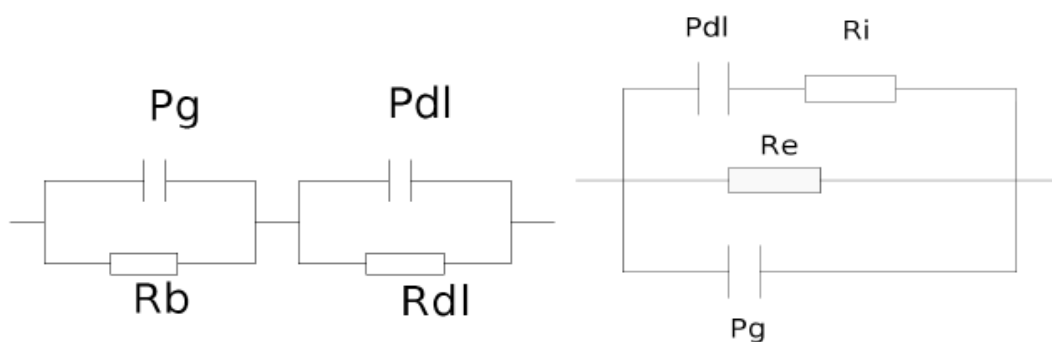


Rysunek 8. Wykres Nyquista dla równoległego układu z elementem CPE [83].

Układ zawierający element CPE charakteryzuje spektrum impedancji podobne do układu RC, ale wykres Nyquista dla tego obwodu jest przesunięty w dół półkolem, którego środek znajduje się poniżej jego osi rzeczywistej (rysunek 8).



Rysunek 9. Przykładowy wykres Nyquista dla materialu, w którym zachodzi transport dwóch rodzajów nośników [84].



Rysunek 10. Układy zastępcze Voighta (po lewej) i Maxwella (po prawej). Oporność  $R_e$  — odpowiada przewodnictwu nieblokowanemu na elektrodzie (zwykle składowa elektronowa) i  $R_j$  — blokowanemu (zwykle składowa jonowa),  $P_g$  — odpowiada pojemności próbki,  $P_{dl}$  — odpowiada pojemności warstwy podwójnej [85].

W przypadku, gdy w materiale zachodzą dwa niezależne od siebie procesy przewodzenia (rysunek 9), na przykład transport dwóch rodzajów nośników lub transport jednego nośnika przez dwa obszary, niekiedy można użyć układu zastępczego pozwalającego na rozdzielenie i osobne przeanalizowanie obu procesów. Dla takiej sytuacji przykładowe widmo impedancji nie zawsze będzie łatwo czytelne, półokręgi mogą być spłaszczone i nachodzić na siebie. Gdy widmo impedancji składa się z dwóch lub więcej półokręgów, można je opisać przy użyciu kilku obwodów połączonych ze sobą równolegle lub szeregowo. Dla przykładu przedstawiono często stosowane układy zastępcze Voighta i Maxwella (rysunek 10), które dobrze sprawdzają się w przypadku, gdy jeden mechanizm przewodnictwa jest blokowany na elektrodach, a drugi nie jest blokowany. Układ Voighta modeluje procesy przewodnictwa zachodzącego w dwóch obszarach: przewodzenie objętościowe próbki i przewodzenie blokującej warstwy przyelektrodowej, i pozwala określić ich parametry. Układ Maxwella zawiera parametry dwóch mechanizmów przewodzenia [85].

Modelowanie impedancji dla potrzeb tej pracy wykonano przy użyciu sumy dwóch lub trzech (połączenie szeregowo) relacji empirycznych Cole'a-Cole'a, które pozwoliły na rozdzielenie składowych przewodnictwa procesów zachodzących przez różne obszary: fazę krystaliczną i otaczającą ją fazę amorficzną. Relacja Cole'a-Cole'a opisuje obwód składający się z połączonej równolegle rezystancji i elementu CPE, a jego impedancja wyrażona jest wzorem [86]:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (6)$$

Im mniejszy jest parametr  $\alpha$ , tym węższy jest rozkład czasu relaksacji i struktura jest bardziej uporządkowana. Dla  $\alpha = 0$  relacja opisuje pojedynczy czas relaksacji  $\tau = RC$  i staje się odpowiedzią Debye'a.

Dla przykładu połączenia szeregowego dwóch obwodów RCPE w przypadku niektórych ceramiek, jeden obwód może opisywać wnętrze krystalitów, a drugi granice między krystalitami. Granice zwykle charakteryzują się wysoką rezystywnością. Może być to związane z obecnością wiszących (niewysyconych) wiązań i niestechiometryczną dystrybucją tlenu na granicach krystalitów, które mogą pełnić rolę pułapek dla nośników i tworzyć warstwę zaporową dla transportu ładunku. Pojemność tego regionu w takiej sytuacji również staje się wysoka z powodu odwróconej proporcjonalności między

pojemnością i grubością warstwy granicy między krystalitami. Odpowiedź granic krystalitów z powodu ich wysokiej rezystywności i pojemności, będzie leżeć w takim przypadku w zakresie niższych częstotliwości w porównaniu z odpowiedzią krystalitów [87]. Należy pamiętać, że jest to tylko przykład, a nie reguła.

Kolejną metodą prezentowania wyników badań spektroskopii impedancyjnej jest zależność częstotliwościowa przewodności. Jonscher, opisując układy dielektryczne (szkła i polimery izolujące), w których przewodnictwo stałoprądowe było niewielkie, zapisał relację [88]:  $\sigma'(\omega) \propto \omega^n$ , gdzie:  $n < 1$ , a  $\omega (=2\pi f)$  jest częstotliwością kątową. W kolejnych pracach [80, 89] zaproponował wyrażenie:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0(T) + A(T)\omega^n \quad (7)$$

Swoją relację nazwał *uniwersalną odpowiedzią dielektryczną* w skrócie UDR (z ang. Universal Dielectric Response).

Później skrót UDR został rozszerzony do znaczenia *uniwersalnej odpowiedzi dynamicznej* (z ang. Universal Dynamic Response) w celu objęcia zachowania układów przewodzących, w tym też kryształów. To właśnie znaczenie stało się powszechnie używane w postaci [90, 91]:  $\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$ , gdzie  $0 < n < 1$  oraz oba współczynniki  $\sigma_0$  i  $A$  były aktywowane termicznie.

Na podstawie danych eksperymentalnych [92] stwierdzono, że to uniwersalne prawo można zastosować dla bardzo szerokiego zakresu materiałów niezależnie od ich chemicznej i fizycznej struktury oraz typu dominujących nośników ładunku. Wyniki badań wykazały, że dla typowego przewodnika jonowego zawierającego wysoką koncentrację ruchliwych jonów,  $s \approx 0,5-0,6$  oraz oba  $\sigma_{dc}$  i  $A$  są silnie zależne od temperatury i spełniają relację Arrheniusa.

Analiza temperaturowej zależności wykładnika  $s$  może dać informacje na temat mechanizmu przewodzenia materiału [4, 8, 72]. Elliott [81] zestawił modele przewodnictwa zmiennoprądowego i opisujące je relacje wykładnika  $s$  w funkcji częstotliwości i temperatury. Przykładem materiałów, w których taka analiza pozwoliła rozstrzygnąć dominujący mechanizm przewodzenia, są materiały szkliste zawierające nanogranule tlenków żelaza. Stwierdzono, że w szklach zawierających niewielką ilość tlenu żelaza mechanizmem przewodnictwa jest tunelowanie nakładających się polaronów. W szklach zawierających dużą ilość tlenu żelaza bardziej prawdopodobnym

mechanizmem jest mechaniczne tunelowanie między półprzewodzącymi granułami zbudowanymi z tlenków żelaza [4].

A. S. Nowick i in. [93] eksperymentalnie przestudiowali składową rzeczywistą przewodności  $\sigma'(\omega)$  w funkcji częstotliwości w kryształach i szklach przewodzących jonowo. Rozszerzyli wyrażenie (7) tak, aby zawierało zależność częstotliwościową  $\sigma$  dla niskich temperatur ( $< 200$  K) i/lub wysokie częstotliwości do postaci podwójnego prawa potęgowego:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s + A'\omega^{s'} \quad (8)$$

Gdzie:  $s \sim 0,6$ , a  $s' \sim 1$  i  $A'$  są słabo zależne od temperatury. Jeśli  $s'$  wynosi dokładnie 1, to ostatni człon opisuje praktycznie niezależne od częstotliwości straty dielektryczne i ich wkład może być nazywany zachowaniem prawie stałych strat (NCL z ang. Near Constant Loss).

S. Kumar i in. [94] zaproponowali analizę widma przewodności również w postaci podwójnego prawa potęgowego, w którym jednak wykładniki  $n$  są zależne od temperatury. Stwierdzili, że gdy widmo, oprócz części plateau niezależnej od częstotliwości, zawiera dwie dyspersje w części zmiennoprądowej, to przewodnictwo zmiennoprądowe spełnia relację:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A(T)\omega^{n_1(T)} + B(T)\omega^{n_2(T)} \quad (9)$$

Gdzie: wykładnik  $0 < n_1 < 1$  opisuje dyspersję niskoczęstotliwościową związaną z translacyjnym hoppingiem jonów, a wykładnik  $1 < n_2 < 2$  charakteryzuje dyspersję wysokoczęstotliwościową, wskazującą na obecność dobrze zlokalizowanego procesu relaksacji. Dla materiałów ceramicznych dyspersja w niskich częstotliwościach może być związana z granicami kryształitów, a dyspersja w wysokich częstotliwościach z kryształitami. Dodatkowo dla ceramiek ferroelektrycznych oba wykładniki powinny wykazywać nieciągłą zmianę w okolicy temperatury przemiany fazowej para- — ferroelektrycznej [94].

## 7. Impedancja nieliniowa

Zazwyczaj badanie elektrycznych właściwości materiałów ogranicza się tylko do pomiarów impedancji liniowej, przy użyciu odpowiednio małej amplitudy sygnału pobudzającego. W przypadku materiałów posiadających wewnętrzne nieliniowości lub w których zachodzą procesy niestacjonarne, taka analiza może być niewystarczająca. Przykładem takiego materiału są kompozyty szklano-ceramiczne, które po przyłożeniu do nich przemiennego pola elektrycznego mogą dać odpowiedź znacząco odbiegającą od liniowej [95]. Nieliniowość odpowiedzi badanego układu otrzymuje się, stosując odpowiednio duże natężenia pola elektrycznego. Należy pamiętać, że istnieją również zjawiska nieliniowe występujące przy małych natężeniach pola [96]. Takie efekty nieliniowe, wykrywalne przy niskich polach, badane są w procesach elektrochemicznych zachodzących w elektrodach ogniw paliwowych [97, 98], bateriach [99], cienkich warstwach [100] oraz ferroelektrykach [101].

Polaryzacja dielektryka nie jest wtedy liniową funkcją natężenia pola elektrycznego, lecz zależy również od wyższych potęg natężenia tego pola. Zależność podatności elektrycznej od natężenia pola elektrycznego wyrażają relacje [102, 103]:

$$P(E) = \varepsilon_0 \chi E \quad (10)$$

$$P(E) = \varepsilon_0 \chi(E) E$$

$$\chi(E) = \chi_1 + \chi_2 E + \chi_3 E^2 + \dots$$

$$P(E) = \varepsilon_0 (\chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots)$$

W 1998 roku Yoshihiro Ishibashi stwierdził, że „Przejście fazowe nie może zajść bez efektu nieliniowego” [104]. Badania nieliniowego efektu dielektrycznego (NDE z ang. Nonlinear Dielectric Effect) [103, 105] mogą być źródłem informacji o oddziaływaniach między drobinami i dynamice drobin w cieczech [106-108]. Obserwowany NDE w ciałach stałych — ferroelektrykach — może uwidaczniać się w postaci ferroelektrycznej pętli histerezy [109]. Dzięki jego analizie, możliwe jest wyznaczenie parametrów elektrycznego równania stanu opisującego badany układ [110]. Znajomość tych parametrów pozwala na stwierdzenie ciągłego lub nieciągłego charakteru ferroelektrycznego przejścia fazowego [111]. W przypadku ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego można ponadto wyznaczyć wykładniki krytyczne i określić, do jakiej klasy uniwersalności należy badany materiał [112, 113]. Badania NDE mogą też służyć

do eksperymentalnego testowania poprawności modeli teoretycznych wyjaśniających właściwości relaksorów ferroelektrycznych. Nieliniowa odpowiedź dielektryczna może zawierać informacje o symetrii badanego układu. W szczególności dotyczy ona występowania środka symetrii sieci krystalicznej lub jego braku [114].

Nieliniowe właściwości elektryczne mogą być również opisane przez następującą zależność gęstości prądu od natężenia pola elektrycznego [115]:

$$j = \sigma_1 E + \sigma_3 E^3 + \sigma_5 E^5 \dots \quad (11)$$

Gdzie:  $\sigma_1$  określa przewodnictwo liniowe, a  $\sigma_3$ ,  $\sigma_5$  i kolejne są składowymi przewodnictwami wyższego rzędu. Zastosowanie sinusoidalnego pola elektrycznego  $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$  prowadzi do następującego wyrażenia na gęstość prądu będącego w fazie zgodnej z polem elektrycznym [115]:

$$\begin{aligned} j' &= \sigma'_1 E_0 \sin(\omega t) + \sigma'_3 (E_0)^3 \sin^3(\omega t) + \sigma'_5 (E_0)^5 \sin^5(\omega t) + \dots \quad (12) \\ j' &= \sigma'_1 E_0 \sin(\omega t) + \sigma'_3 E_0^3 \sin^3(\omega t) + \sigma'_5 E_0^5 \sin^5(\omega t) + \dots = \\ &= \sigma'_1(\omega) E_0 \sin(\omega t) + \frac{3}{4} \sigma'_3(\omega) E_0^3 \sin(\omega t) - \\ &\frac{1}{4} \sigma'_3(3\omega) E_0^3 \sin(3\omega t) + \frac{10}{16} \sigma'_5(\omega) E_0^5 \sin(\omega t) - \\ &\frac{5}{16} \sigma'_5(3\omega) E_0^5 \sin(3\omega t) + \frac{1}{16} \sigma'_5(5\omega) E_0^5 \sin(5\omega t) \dots \end{aligned}$$

W przypadku materiałów amorficznych, które są izotropowe i makroskopowo centrosymetryczne, wyrazy o indeksach parzystych są zerowe, dlatego można zaobserwować dopiero trzecią i wyższe nieparzyste harmoniczne. Jak widać z powyższego wyrażenia, wartości składowych przewodnictwa wyższego rzędu mogą być określone za pomocą wyższych harmonicznych prądu. Składowe przewodnictwa wyższego rzędu wpływają nie tylko na wyższe harmoniczne prądu, ale także dają wkład prądu w składową o podstawowej częstotliwości. W przypadku, gdy badany materiał daje odpowiedź odbiegającą znacząco od liniowej, określenie tylko impedancji liniowej jest niewystarczające do opisanego jego właściwości elektrycznych [96, 115, 116].

Nieliniowe dielektryki znalazły już zastosowanie we wzmacniaczach małych sygnałów [117], do budowy układów pamięci o bardzo dużej gęstości zapisu danych [118, 119] oraz do konstrukcji radiowych i mikrofalowych podzespołów elektronicznych, przestrajanych małym polem elektrycznym, takich jak waraktory, oscylatory, filtry i przesuwniki fazowe [120-123].

Dotychczasowe doniesienia literaturowe na temat badań impedancji nieliniowej są na bardzo wczesnym etapie. Opisywane metody badawcze oraz procedury analizowania otrzymanych wyników nie są jednolite. Brak jest ustalonych zasad przeprowadzania takich pomiarów oraz ich interpretacji.



## 8. Wytwarzanie materiałów

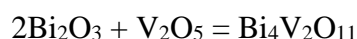
### 8.1. Synteza ceramiki $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$

Ceramikę  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  przygotowano za pomocą metody syntezy proszkowej w fazie stałej. W syntezie tej wszystkie reagenty znajdują się w fazie stałej, a do zajścia reakcji potrzebna jest wysoka temperatura. Metodę tę można podzielić na następujące etapy:

- 1) Odważenie substratów w odpowiednich proporcjach stechiometrycznych (zazwyczaj substratami są tlenki lub węglany)
- 2) Zmieszenie proszków w moździerzu lub młynie kulowym do uzyskania jednolitej mieszaniny (na sucho lub na mokro w postaci zawiesiny z dodatkiem substancji organicznej)
- 3) Odparowanie substancji organicznych lub dekompozycja wysokotemperaturowa
- 4) Uformowanie pastylek w matrycy i sprasowanie na zimno w prasie hydraulicznej
- 5) Pierwsze spiekanie wysokotemperaturowe (powyżej temperatury dekompozycji)
- 6) Ponowne zmieszenie, formowanie i prasowanie do postaci pastylek
- 7) Drugie spiekanie wysokotemperaturowe i otrzymanie produktu końcowego w postaci litej ceramiki

Substratami użytymi do syntezy ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  były tlenki metali:  $\text{V}_2\text{O}_5$  oraz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Odmierzone ilości proszków zmielono razem w młynie kulowym (Fritsch 7) przez 6 godzin z wykorzystaniem tygli oraz kul z tlenku cyrkonu. Program młyna był następujący: mielenie 1 godzina, pauza 10 minut, powtórzono 6 razy. Wybrano opcję mieszania w zawieszynie, a jako materiał zmniejszający tarcie oraz poprawiający równomierne rozproszenie proszku użyto czystego acetonu. Zmielony z acetonem proszek podgrzano wstępnie w tyglu alundowym do 770 K i w takiej trzymano go przez 1 godzinę, aby odparować aceton. Następnie suchy proszek zmielono ponownie w moździerzu i w matrycy cylindrycznej o średnicy 12 mm uformowano z niego pastylki. Pastylki sprasowano jednoosiowo na zimno w prasie hydraulicznej przy użyciu siły 30 kN, dającej ciśnienie około 26 kNcm<sup>-2</sup>. Próbki spiekano w powietrzu w piecu komorowym w temperaturze 1020 K przez 24 godziny, szybkość grzania i chłodzenia

wynosiła 50 Kgodz<sup>-1</sup>. Otrzymany proszek ponownie zmielono w moździerz agatowym, a następnie sprasowano do pastylek, w analogiczny sposób jak poprzednio. Próbki spiekano drugi raz w powietrzu w piecu komorowym w temperaturze 1070 K przez 24 godziny, szybkość grzania i chłodzenia wynosiła 50 Kgodz<sup>-1</sup>. Reakcja chemiczna spiekania przebiegała według schematu:



## 8.2. Wytop szkła i szkło - ceramik

Szkła i szkło-ceramiki wytworzono tradycyjną metodą wytopu. Polega ona na podgrzaniu substratów powyżej ich temperatury topnienia, w celu otrzymania jednorodnej lepkiej cieczy, a następnie szybkim schłodzeniu jej przez wylanie na zimne podłoże. Próbki były wytworzone z następujących substratów: SrCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oraz Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Próbki szkła wytworzono dwiema metodami: I) ze wstępnie spieczonego SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> i mieszaniny Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oraz II) ze wstępnie spieczonego SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> i ceramiki Bi<sub>2</sub>VO<sub>5,5</sub>. Podjęto również próby wytworzenia próbek z mieszaniny SrCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jednak tą metodą nie udało się wytworzyć szkła. Zawartość Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lub Bi<sub>2</sub>VO<sub>5,5</sub> w składzie próbek wybrano z zakresu od 0 do 70% mol.

Boran strontu SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> przygotowano za pomocą metody spiekania proszków w fazie stałej. Odmierzono odpowiednie ilości substratów: SrCO<sub>3</sub> i H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Zmielono je w moździerz agatowym aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie uformowano pastylki i sprasowano prasą hydrauliczną. Pastylki umieszczono na płytce alundowej w piecu komorowym i wygrzewano w powietrzu w temperaturze 1073 K przez 12 godzin. Szybkość grzania wynosiła 5 Kmin<sup>-1</sup>, a chłodzenie odbywało się wraz z piecem. Reakcja chemiczna spiekania przebiegała według schematu:



W celu otrzymania próbek szkła odmierzono odpowiednie ilości substratów i utarto je w moździerz agatowym aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie proszki przesypano do tygli alundowych i umieszczono w piecu komorowym. Próbki podgrzewano w powietrzu do temperatury 1073 K, a następnie przenoszono je do

drugiego pieca rozgrzanego do odpowiedniej temperatury 1223-1373 K (powyżej temperatury topnienia substratów) w zależności od składu i metody. Dwustopniowe podgrzewanie w dwóch piecach ograniczało ilość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  przedostającą się do stopu. Czas przebywania stopu w zadanej temperaturze wytopu wynosił od kilku minut do około 1 godziny w zależności od składu próbek. Próbkę wylewano na stalową płytę grzejną rozgrzaną do 623 K i stemplowano w celu uzyskania cienkich okrągłych pastylek. Próbkę odprężono w temperaturze 593 K (temperatura wybrana poniżej  $T_g$ ) przez 3 godziny i powoli chłodzono wraz z piecem. Pastylki miały grubość około 1-2 mm i średnicę około 10-20 mm oraz połyskującą powierzchnię.

Dodatkowo wszystkie próbki poddano kontrolowanej krystalizacji w celu otrzymania szkło-ceramik. Temperatura krystalizacji została wybrana na podstawie wyników badań metodą analizy termicznej. Bliższe informacje podano w następnych podrozdziałach.

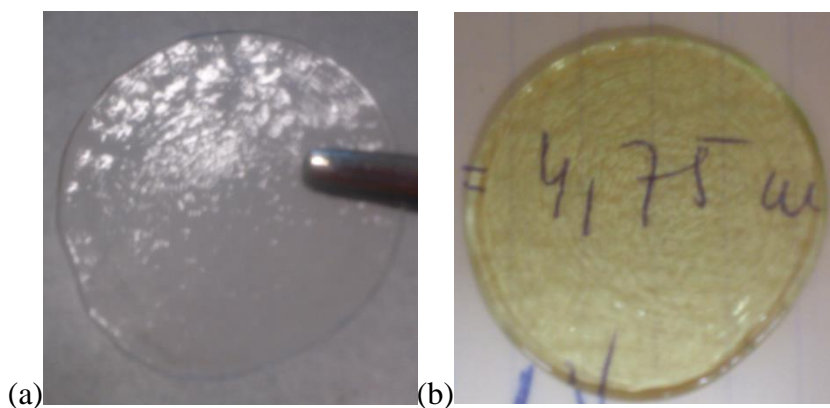
### 8.2.1. Szklą $x(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-(100-x)SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z tlenków (metoda I) oraz szkło SBO

Tabela 1 przedstawia składy próbek, masy użytych substratów, ilość moli oraz temperatury wytopu dla niedomieszkowanego szkła boranowo-strontowego (SBO) oraz materiałów wytworzonych z tlenków bizmutu i wanadu, czyli metodą I.

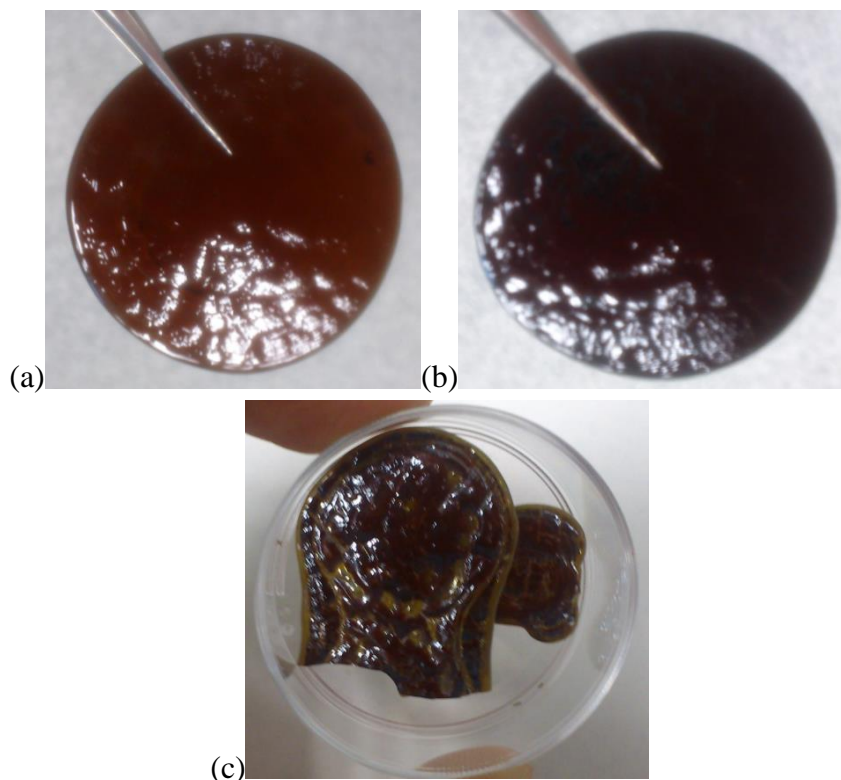
**Tabela 1. Próbki  $x(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-(100-x)SrB}_4\text{O}_7$  wytworzone z tlenków (metodą I).**

Skład (%mol) <i>Skrócona nazwa</i>	Substraty	Masa (g)	Ilość moli (mol)	Temperatura wytopu (K)
Niedomieszkowane szkło $\text{SrB}_4\text{O}_7$ <i>SBO</i>	$\text{SrCO}_3$	12,16	0,08235	1273-1323
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	20,37	0,3294	
$5(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-95SrB}_4\text{O}_7$ <i>I 5BiV95SBO</i>	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	1,136	0,002440	1373
	$\text{V}_2\text{O}_5$	0,2217	0,001220	
	$\text{SrB}_4\text{O}_7$	16,87	0,06950	
$50(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-50SrB}_4\text{O}_7$ <i>I 50BiV50SBO</i>	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	10,11	0,02170	1373
	$\text{V}_2\text{O}_5$	1,974	0,01085	
	$\text{SrB}_4\text{O}_7$	7,892	0,03250	
$70(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-30SrB}_4\text{O}_7$ <i>I 70BiV30SBO</i>	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	10,87	0,02330	1273
	$\text{V}_2\text{O}_5$	2,120	0,01165	
	$\text{SrB}_4\text{O}_7$	3,640	0,01490	

Próbki szkieł, w zależności od składu, zmieniały swoją barwę oraz przezroczystość. Niedomieszkowane szkło SBO jest lekko opalizujące (rysunek 11a), po dodaniu do niego 5% mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  jego barwa stała się lekko żółtawa, ale nadal pozostało przezroczyste (rysunek 11b). Próbka szkła I 50BiV50SBO jest już ciemnobrązowa i lekko przezroczysta (rysunek 12a). Próbka I 70 BiV30SBO po wytopie nie była przezroczysta, jest ciemnobrązowa z żółtymi przebarwieniami widocznymi tylko na powierzchni (rysunek 12c). Próbki zawierające więcej niż 50% mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  podczas wytopu bardzo łatwo pękały, nawet po procesie odprężania pozostały bardzo łatwo łamliwe. Wszystkie próbki poddano kontrolowanej krystalizacji. Próbka I 50BiV50SBO jako jedyna została poddana najpierw częściowej krystalizacji w temperaturze 693 K przez 3 godziny, a następnie całkowitej krystalizacji w temperaturze 813 K przez 1 godzinę. Pozostałe próbki poddano tylko całkowitej krystalizacji w temperaturze 813 K przez 3 godziny. Rysunek 12b pokazuje, jak zmieniła się powierzchnia próbek szklanych pod wpływem procesu krystalizacji. Proces krystalizacji powodował zmianę barwy na ciemniejszą oraz zmniejszenie się przezroczystości próbek. Najmniej widoczne zmiany wykazywała próbka o najmniejszej zawartości tlenków  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$ , dla próbki I 5BiV95SBO zmiany na powierzchni były prawie niezauważalne gołym okiem. W przypadku próbek zawierających więcej niż 50% mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  proces krystalizacji spowodował jej popękanie.



Rysunek 11. (a) Niedomieszkowane szkło SBO oraz (b) próbka I 5BiV95SBO po wytopie.



Rysunek 12. (a) Próbka I 50BiV50SBO po wytopie, (b) po całkowitej krystalizacji oraz (c) próbka I 70BiV30SBO po wytopie.

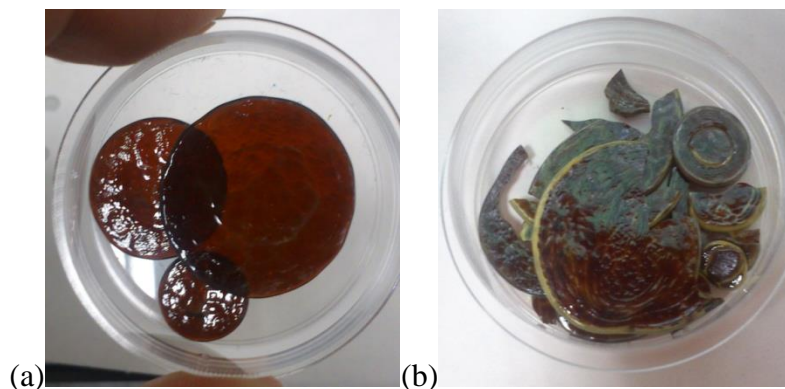
### 8.2.2. Szkła $x\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}-(100-x)\text{SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z ceramiki (metoda II)

W tabeli 2 zestawiono składy próbek, masy użytych substratów, ilość moli oraz temperatury wytopu dla materiałów wytworzonych z ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ , czyli metodą II.

Próbki szkieł wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  zmieniały barwę szkła z jasnego na ciemny brąz. Można zauważyć, że próbka zawierająca 40% mol  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  jest jeszcze przezroczysta (rysunek 13a), ale próbka zawierająca 50% mol  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  nie jest przezroczysta i zawiera żółtawe przebarwienia widoczne tylko na powierzchni (rysunek 13b). Zaobserwowane powierzchniowe przebarwienia występują już na próbce II 45BiV55SBO, przy czym są one bardzo niewielkie. Próbki poddano całkowitej krystalizacji w temperaturze 813 K przez 3 godziny w wyniku, której zmieniały barwę na ciemniejszą oraz zmniejszyła się ich przezroczystość. Próbki zawierające więcej niż 50% mol  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  bardzo łatwo pękały podczas wytopu oraz po procesie krystalizacji.

**Tabela 2. Próbki  $x\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}-(100-x)\text{SrB}_4\text{O}_7$  wytworzone z ceramiki (metoda II).**

Skład (% mol) <i>Skrócona nazwa</i>	Substraty	Masa (g)	Ilość moli (mol)	Temperatura wytopu (K)
30Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> -70SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <i>II 30BiV70SBO</i>	Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub>	4,413	0,007923	1323-1373
	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	4,490	0,01840	
35Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> -65SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <i>II 35BiV65SBO</i>	Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub>	3,771	0,006772	1373
	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	3,054	0,01258	
40Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> -60SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <i>II 40BiV60SBO</i>	Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub>	4,208	0,007555	1323-1373
	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	2,752	0,01133	
45Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> -55SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <i>II 45BiV55SBO</i>	Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub>	4,503	0,008085	1373
	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	2,399	0,009882	
50Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> -50SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <i>II 50BiV50SBO</i>	Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub>	9,469	0,01700	1323-1373
	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	4,129	0,01700	
57,5Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> -42,5SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <i>II 57,5BiV42,5SBO</i>	Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub>	4,499	0,008079	1323
	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1,458	0,006003	
62,2Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> -37,8SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <i>II 62,2BiV37,8SBO</i>	Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub>	4,868	0,008740	1323
	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1,290	0,005313	



**Rysunek 13. (a) Próbka II 40BiV60SBO oraz (b) próbka II 50BiV50SBO po wytopie.**

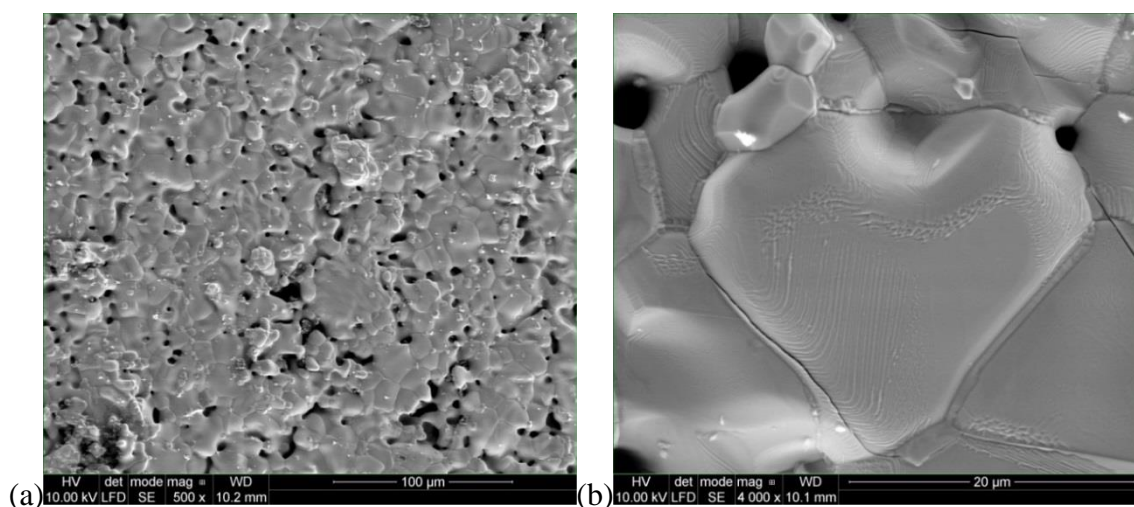
## 9. Wyniki badań i dyskusja

### 9.1. Właściwości strukturalne

#### 9.1.1. Ceramika $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$

##### 9.1.1.1. Morfologia próbek

Na podstawie obrazów uzyskanych za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dokonano oceny morfologii powierzchni wytworzonych próbek. Rysunki 14a i b przedstawiają morfologię powierzchni ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Można zauważyć, że ceramika zbudowana jest z krystalitów o wielkości około  $20\ \mu\text{m}$  oraz niewielkiej ilości porów. Przy użyciu metody Archimedes'a zbadano gęstość i porowatość próbki w oczyszczonej nafcie. Gęstość dla spieczonych próbek wynosiła około  $6,66\ \text{gcm}^{-3}$  (gęstość względna była wyższa niż 85% gęstości teoretycznej). Porowatość otwarta wynosiła około 13%, a porowatość zamknięta około 2%.

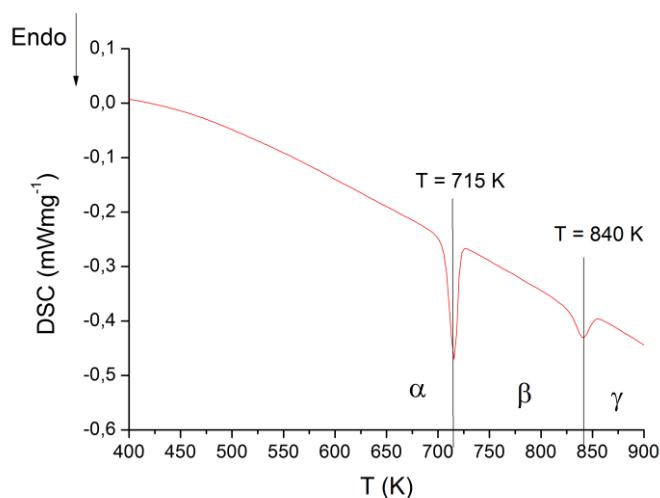


Rysunek 14. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  (a) powiększenie 500x oraz (b) powiększenie 4 000x.

##### 9.1.1.2. Analiza termiczna

Na podstawie krzywych uzyskanych za pomocą metody skaningowej kalorymetrii różnicowej dokonano analizy przemian fazowych występujących w wytworzonych materiałach. Wyniki dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  zostały przedstawione na rysunku 15. Można zauważyć, że ceramika  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  wykazuje dwa silne procesy endotermiczne, potwierdzające

występowanie przemian fazowych,  $\alpha \leftrightarrow \beta$  oraz  $\beta \leftrightarrow \gamma$ , opisanych w doniesieniach literaturowych [37, 38].

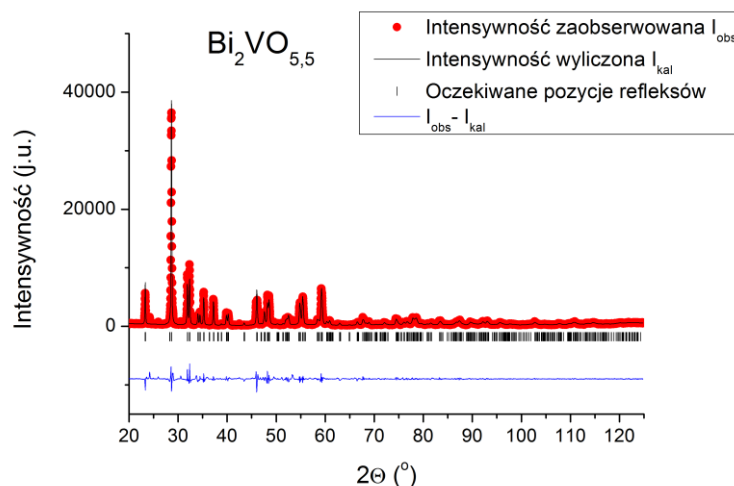


Rysunek 15. Krzywa DSC dla ceramiki BiIV.

### 9.1.1.3. Analiza składu fazowego

Właściwości strukturalne próbek zostały zbadane za pomocą metody dyfrakcji promieni rentgenowskich. Rysunek 16 przedstawia widmo promieniowania rentgenowskiego otrzymane dla sproszkowanej ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  w temperaturze pokojowej. Można uznać, że próbka jest jednofazowa. Na rysunku 16 widzimy również model dyfraktogramu wyliczony metodą Rietvelda, różnice między wyliczoną intensywnością, a danymi eksperymentalnymi oraz oczekiwane pozycje refleksów Bragga. Model użyty do dopasowania został wyprowadzony ze struktury krystalicznej ferroelektrycznego  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  [45]. Otrzymano następujące parametry komórki podstawowej:  $a = 5,61089 \pm 0,00018 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,28163 \pm 0,00044 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,53535 \pm 0,00016 \text{ \AA}$  oraz objętość komórki =  $474,620 \pm 0,025 \text{ \AA}^3$ . Parametry komórki otrzymane na podstawie analizy zaobserwowanego widma rentgenowskiego zawierają się między wynikami odnotowanymi w literaturze [37, 39, 40, 45]. Różnice są tylko nieznaczne. Otrzymane wyniki są najbardziej zbliżone do parametrów otrzymanych przez O. Joubert i in. w pracy [42]. Na tej podstawie można stwierdzić, że otrzymany materiał jest stosunkowo czystą ceramiką  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .



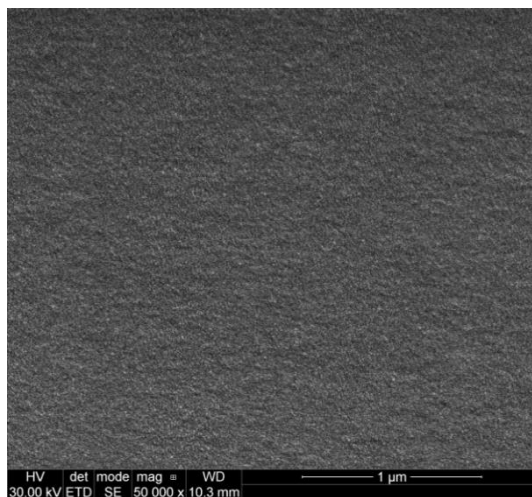


**Rysunek 16. Dopasowanie (czarna linia ciągła) strukturalnego modelu (metodą Rietvelda) do rentgenogramu sproszkowanej ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  (czerwone kółka). Górna część — czerwone kółka przedstawiają otrzymane dane, a czarna linia ciągła wyliczoną intensywność. Niższa część (linia niebieska) pokazuje różnice między widmem zaobserwowanym i wyliczonym. Czarne kreski odpowiadają ceramice  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .**

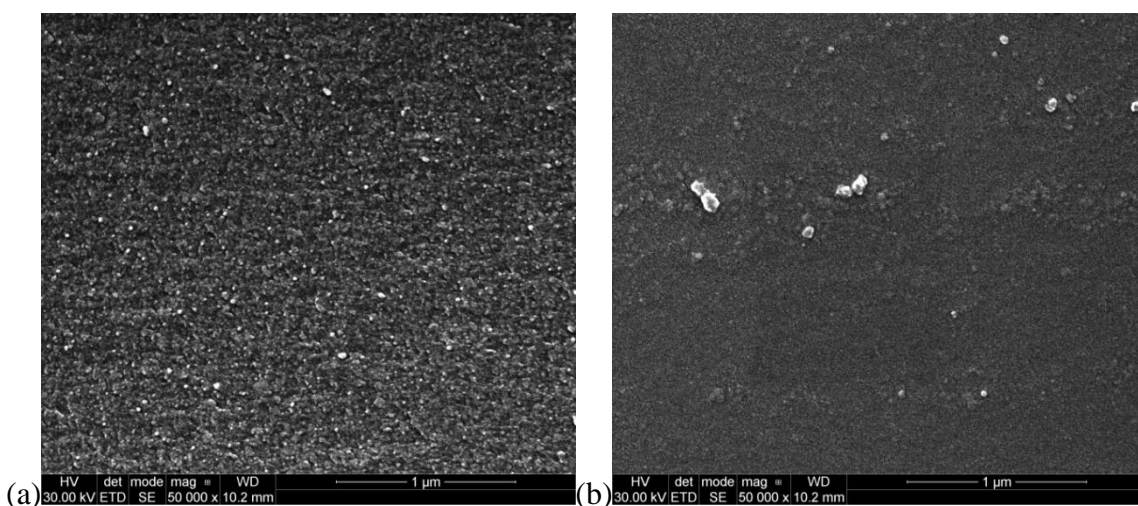
### **9.1.2. Szklą $x(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-(100-x)SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z tlenków (metoda I) oraz szkło SBO**

#### **9.1.2.1. Morfologia próbek**

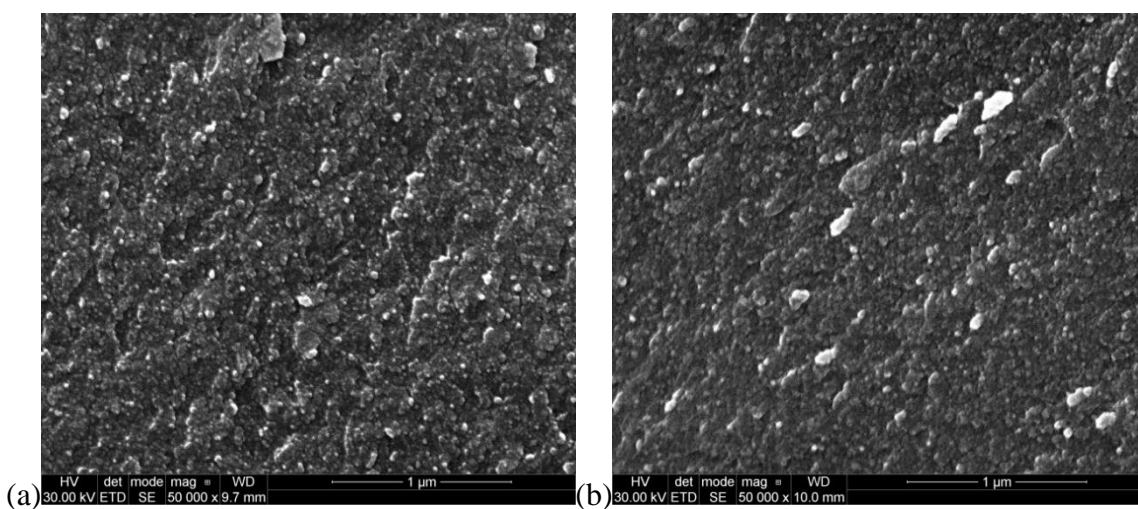
W bieżącym podrozdziale opisano topografię powierzchni przełomów szkła SBO oraz szkieł wytworzonych z tlenków bizmutu i wanadu, czyli metodą I. Wszystkie przełomy badanych materiałów były jednolite. Rysunek 17 przedstawia obraz uzyskany dla niedomieszkowanego szkła SBO bezpośrednio po wytopie. Można zauważyć, że szkło to wykazuje charakterystyczną nanostrukturę. Dodanie do szkła boranowo-strontowego tlenków bizmutu i wanadu powoduje wzrost wielkości widocznych nanostruktur, co potwierdza rysunek 18a, przedstawiający morfologię próbki I5BiV95SBO po wytopie. Zwiększenie zawartości tlenków z 5 do 50% mol zmienia wielkość nanostruktur z kilku nanometrów do setek nanometrów (rysunek 19a). Dalsze zwiększenie zawartości  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  powyżej 50% mol skutkuje całkowitą zmianą morfologii materiału. W mikrostrukturze powierzchni przełomu próbki I70BiV30SBO po wytopie, na rysunkach 20a i b widoczne są dwie fazy: jedna tworząca osnowę z pustymi przestrzeniami i druga częściowo wypełniająca puste przestrzenie w osnowie. Faza tworząca osnowę wykazuje strukturę podobną do struktury ceramiki BiV (rysunek 14), a faza wypełniająca puste przestrzenie widoczna jest nanostruktura podobna do zaobserwowanej dla szkła SBO (rysunek 17).



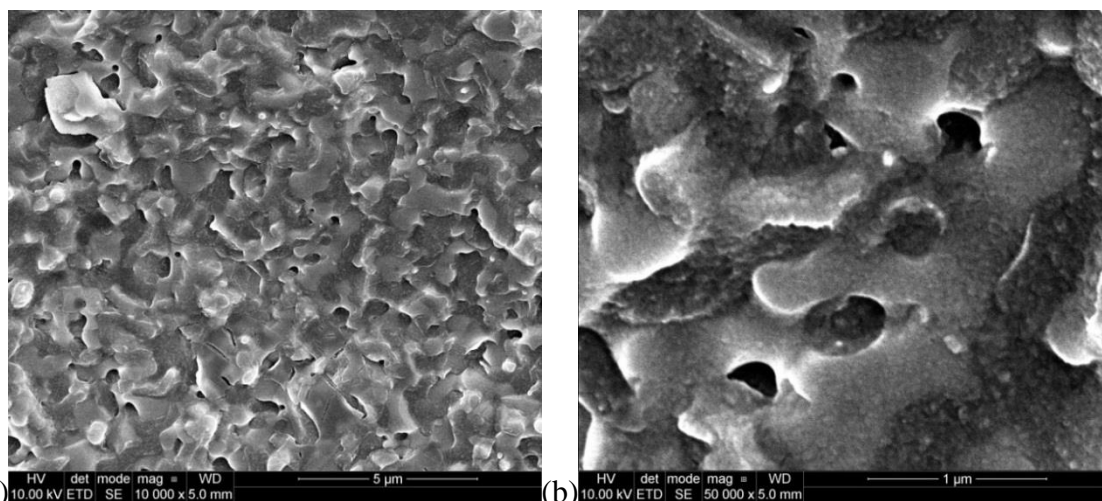
Rysunek 17. Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla niedomieszkowanego szkła SBO, powiększenie 50 000x.



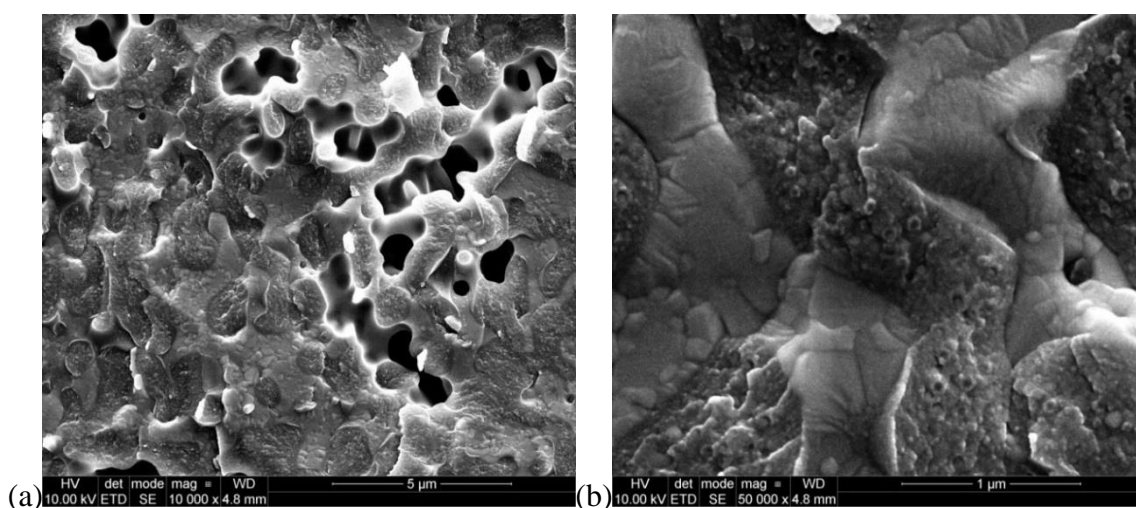
Rysunek 18. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki I 5BiV95SBO (a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x.



Rysunek 19. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki I 50BiV50SBO (a) po wytopie oraz (b) po całkowitej krystalizacji, powiększenie 50 000x.



**Rysunek 20.** Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki I 70BiV30SBO po wytopie (a) powiększenie 10 000x oraz (b) powiększenie 50 000x.



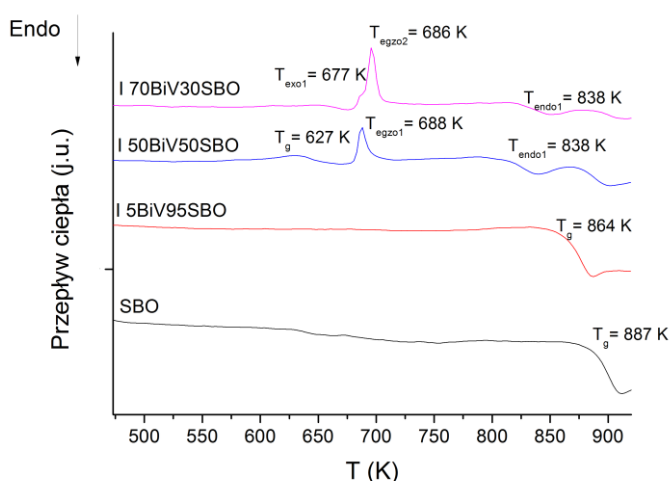
**Rysunek 21.** Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki I 70BiV30SBO po procesie krystalizacji (a) powiększenie 10 000x oraz (b) powiększenie 50 000x.

Morfologia powierzchni przelomów próbek została również zbadana po procesie krystalizacji. Dla szkieł zawierających tlenki bizmutu i wanadu zestawiono obrazy wykonane bezpośrednio po wytopie oraz po procesie krystalizacji w celu zaobserwowania zmian, które zaszły wewnątrz materiałów. Topografia próbki I 5BiV95SBO po wygrzewaniu (rysunek 18b) zmieniła się w stosunku do próbki po wytopie (rysunek 18a). Próbkę I 5BiV95SBO po wygrzewaniu charakteryzują większe struktury rozrzucone równomiernie po całej powierzchni. Topografia powierzchni przelomu próbki I 50BiV50SBO po częściowej i całkowitej krystalizacji nie uległa znaczącej zmianie (rysunek 19b), a widoczne nanostruktury powiększyły się. W przypadku próbki zawierającej 70% mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  można zauważyć, że ilość fazy

wypełniającej puste przestrzenie zmniejszyła się, wskutek czego powstało więcej pustych przestrzeni (rysunki 21a i b). Faza tworząca osnowę rozrosła się.

### 9.1.2.2. Analiza termiczna

Próbki szkła SBO oraz szkieł wytworzonych z tlenków bizmutu i wanadu, czyli metodą I, zostały zbadane bezpośrednio po wytopie, za pomocą metody DSC w celu wykrycia temperatur zeszklenia  $T_g$  oraz przemian fazowych (rysunek 22). Można zauważyć, że szkło SBO nie wykazuje żadnych efektów endo- i egzotermicznych, za to wyraźnie widoczne jest przejście szkliste w temperaturze  $T_g$ , 887 K. Po dodaniu do szkła SBO 5% mol tlenków bizmutu i wanadu, temperatura zeszklenia  $T_g$  zmniejszyła się o 23 K, zaś po dodaniu 50% mol — o 260 K. Dodatkowo próbka I 50BiV50SBO po wytopie wykazuje jeden proces egzotermiczny oraz jeden proces endotermiczny. Materiał ten poddano częściowej krystalizacji w temperaturze nieco wyższej od temperatury przejścia egzotermicznego, 693 K przez 3 godziny. Po procesie krystalizacji próbka I 50BiV50SBO wykazuje tylko jeden proces endotermiczny. Próbka zawierająca 70% mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  wykazuje dwa procesy egzotermiczne nachodzące na siebie oraz jeden endotermiczny, nie jest za to widoczna temperatura zeszklenia.

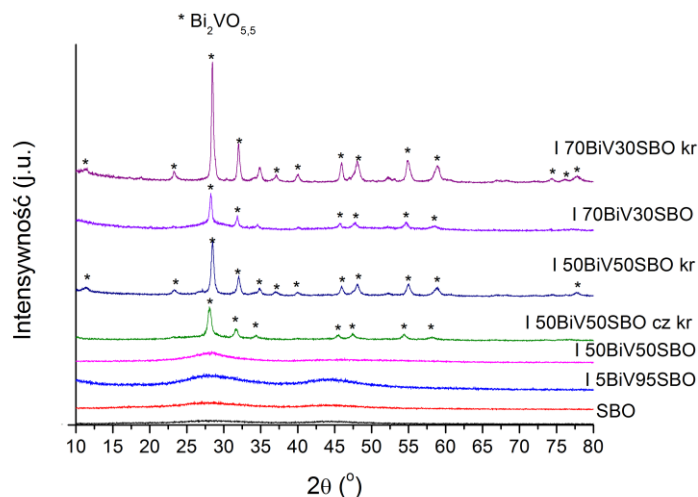


Rysunek 22. Krzywe DSC dla szkła SBO oraz próbek wytworzonych z tlenków (metodą I), po wytopie.

### 9.1.2.3. Analiza składu fazowego

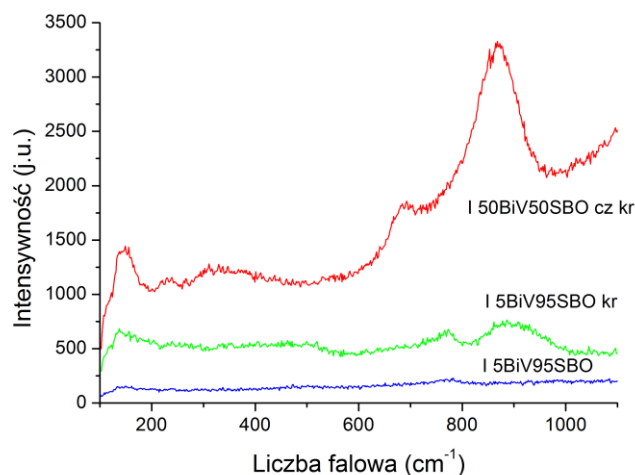
Dyfraktogramy dla próbek po wytopie i po odprężaniu wyglądały identycznie. Dlatego w pracy zostały pokazane tylko widma otrzymane po wytopie. Rysunek 23 przedstawia widma rentgenowskie dla sproszkowanej próbki SBO oraz dla wszystkich próbek wytworzonych z tlenków bizmutu i wanadu, czyli metodą I, po wytopie i po procesie krystalizacji (oznaczone jako *kr*). Wyniki dla próbek SBO, I 5BiV95SBO oraz I 50BiV50SBO bezpośrednio po wytopie pokazały amorficzne halo charakterystyczne dla materiałów szklistych. Dyfraktogram dla próbki I 70BiV30SBO po wytopie, oprócz charakterystycznego amorficznego rozmycia, składa się również z kilku refleksów odpowiadających fazie krystalicznej  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .

Próbka I 50BiV50SBO została poddana najpierw krystalizacji częściowej przez 3 godziny w temperaturze 693 K, a następnie krystalizacji całkowitej w temperaturze 813 K przez 1 godzinę. Dyfraktogram dla próbki częściowo skryształizowanej (oznaczony kolorem zielonym, jako *cz kr* na rysunku 23) składa się z amorficznego halo i małych refleksów fazy krystalicznej  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Intensywność refleksów wzrosła, a ich pozycje nieznacznie przesunęły się w stronę wyższych kątów dla próbki po całkowitej krystalizacji. Dla próbki I 70BiV30SBO proces krystalizacji również znacząco zwiększył intensywność wykrytych refleksów oraz przesunął je nieznacznie w stronę wyższych kątów. Refleksy, które nie zostały oznaczone, są niezidentyfikowanymi zanieczyszczeniami. Proces krystalizacji próbek SBO oraz I 5BiV95SBO nie zmienił ich widm rentgenowskich w zauważalny sposób, dlatego nie zostały one pokazane. Mogłoby to sugerować, że w tych materiałach nie powstała żadna faza krystaliczna. W przypadku próbki SBO mikrografy wykonane za pomocą mikroskopu SEM również nie pokazały zmian w morfologii powierzchni przełomu próbki. Obrazy otrzymane dla próbki I 5BiV95SBO po procesie krystalizacji pokazały znaczące zmiany w mikrostrukturze powierzchni przełomu próbki (rysunek 18b).



**Rysunek 23. Dyfraktogramy dla sproszkowanego szkła SBO oraz wszystkich próbek otrzymanych metodą I po wytopie i po procesie krystalizacji (oznaczone jako *kr*).**

Dla próbki I 5BiV95SBO zostały przeprowadzone dodatkowe badania za pomocą metody spektroskopii FT-Ramana. Wyniki uzyskane dla niej po wytopie oraz po procesie krystalizacji zostały pokazane na rysunku 24. Dodatkowo, aby ułatwić analizę, zestawiono z nimi wynik dla próbki I 50BiV50SBO po procesie częściowej krystalizacji, w której wykryto fazę krystaliczną  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Próbka I 5BiV95SBO po wytopie nie pokazuje żadnego pasma. Widmo Ramana dla tej próbki po procesie krystalizacji składa się z trzech szerokich pasm z centrami w  $\sim 155$ ,  $772$ , oraz  $861\text{ cm}^{-1}$ . Intensywność tych pasm i ich maksima przesuwają się do  $\sim 148$ ,  $692$ , oraz  $864\text{ cm}^{-1}$  dla próbki I 50BiV50SBO po częściowej krystalizacji. Obie próbki po procesie krystalizacji charakteryzuje szerokie pasmo w  $\sim 861\text{ cm}^{-1}$ , które jest najsilniejszym pasmem Ramana zaobserwowanym w fazie  $\alpha$  ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  [124]. S. J. Patwe i in. [124] zdefiniowali to pasmo za pomocą dwóch maksimów w  $830$  i  $862\text{ cm}^{-1}$  oraz przypisali je do wibracji odpowiednio dłuższego i krótszego wiązania V-O. Autorzy zaobserwowali również w widmie Ramana dla  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  dwa pasma w  $653$  i  $756\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające atomom tlenu o liczbie koordynacyjnej równej dwa (V-O-V) [124]. Pasma widoczne w obu próbkach I 5BiV95SBO oraz I 50BiV50SBO po procesie krystalizacji w  $\sim 692 - 772\text{ cm}^{-1}$  jest szerokie i prawdopodobnie może składać się z dwóch lub większej liczby pasm oraz może być powiązane z atomami tlenu o liczbie koordynacyjnej równej dwa (V-O-V). Na podstawie tych wyników można przypuszczać, że w próbce I 5BiV95SBO podczas wygrzewania zachodzi proces krystalizacji, ale wielkość i ilość utworzonych nanokrystalitów jest niewielka. Metody XRD oraz DSC mają ograniczoną czułość, dlatego tak mała ilość fazy krystalicznej mogła nie zostać wykryta tymi metodami.

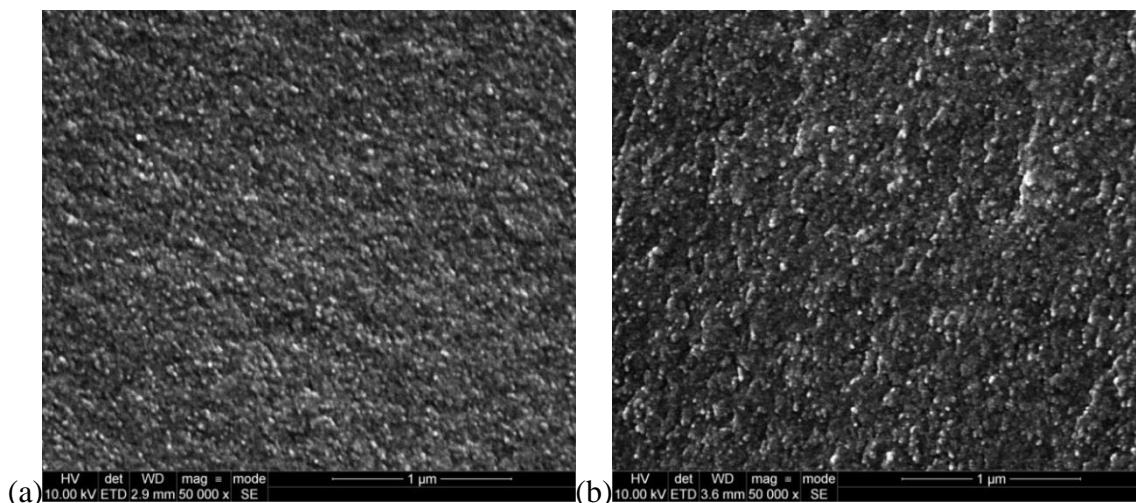


**Rysunek 24.** Widmo FT-Ramana dla próbek I 5BiV95SBO po wytopie, I 5BiV95SBO po procesie krystalizacji i I 50BiV50SBO po procesie częściowej krystalizacji (oznaczone jako *kr*).

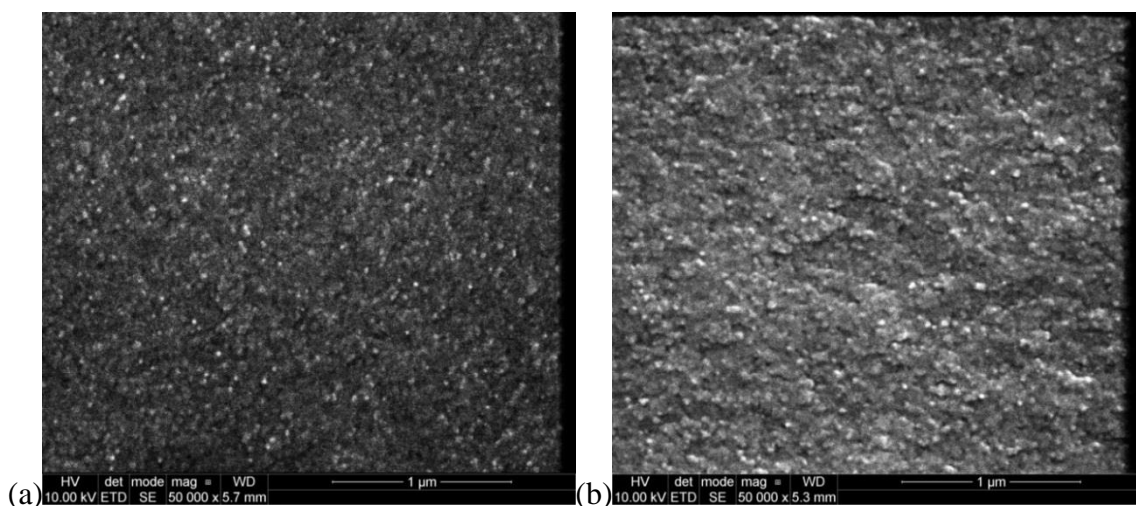
### 9.1.3. Szklą $x\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}-(100-x)\text{SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z ceramiki (metoda II)

#### 9.1.3.1. Morfologia próbek

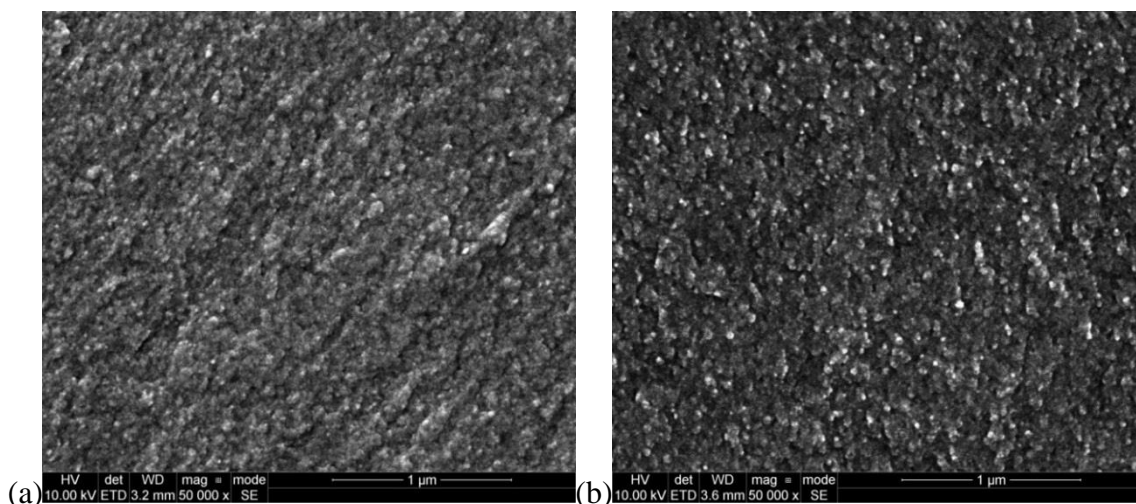
Obrazy SEM uzyskane dla próbek wytworzonych z ceramiki BiV, czyli metodą II, bezpośrednio po wytopie widoczna jest charakterystyczna nanostruktura (rysunki 25a, 26a, 27a, 28a, 29a, 30a, 30b, 32a i 32b). Przelomy badanych materiałów były jednolite. Zwiększanie zawartości  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  od 30 do 40% mol, o każde 5% mol powoduje nieznaczny wzrost widocznych nanostruktur. Na przełomie próbek zawierających 40 (rysunek 27a) i 45% mol (rysunek 28a) BiV następuje bardziej zauważalna zmiana w topografii powierzchni. Próbkę II 45BiV55SBO charakteryzują już znacząco większe nanostruktury, które wyglądem częściowo przypominają kryształy ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  (rysunek 14). Morfologia powierzchni próbki II 50BiV50SBO (rysunek 29a) to jeszcze większe nanostruktury niż próbka II 45BiV55SBO. Dodatkowo jej topografia różni się znacząco od próbki I 50BiV50SBO (wytworzonej metodą I, rysunek 19a). Obrazy przedstawiające wyniki obserwacji mikroskopem elektronowym SEM dla materiałów zawierających więcej niż 50% mol BiV mają mikrostrukturę powierzchni przelomów analogiczną do próbki I 70BiV30SBO (rysunek 20a). Próbki te (rysunki 30a, 30b, 32a i 32b) składają się z dwóch faz, jednej tworzącej osnowę z pustymi przestrzeniami i drugiej częściowo wypełniającej puste przestrzenie w osnowie.



**Rysunek 25. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 30BiV70SBO (a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x.**

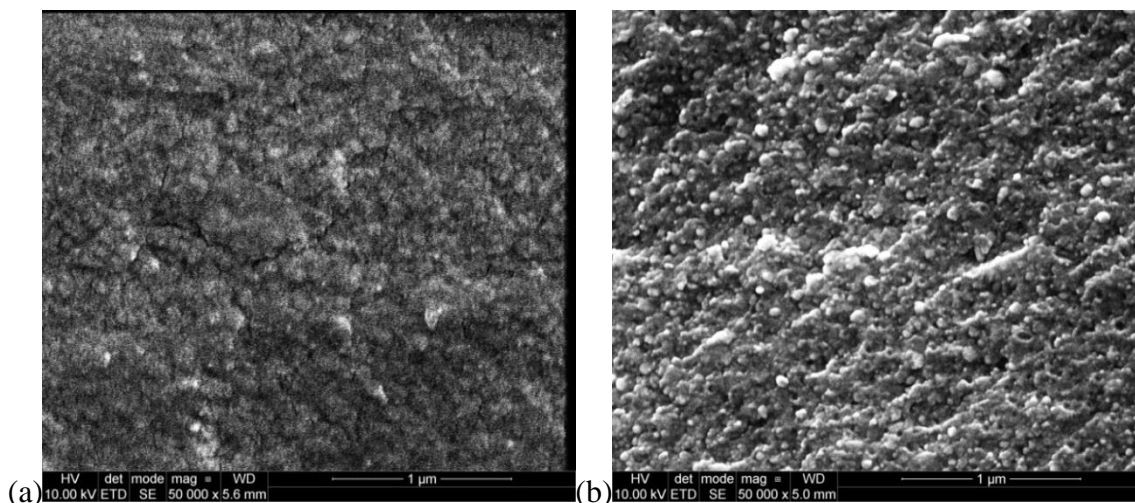


**Rysunek 26. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 35BiV65SBO (a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x.**

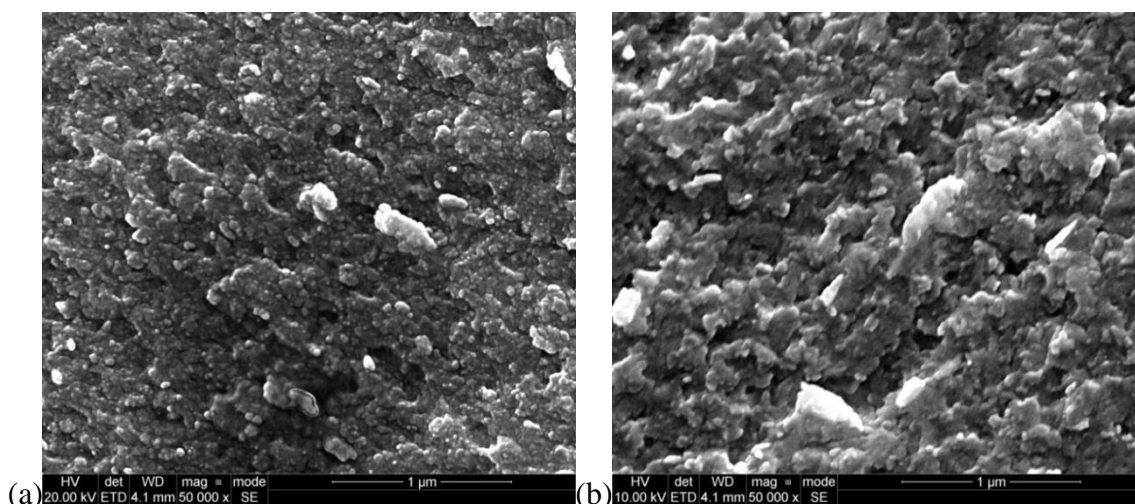


**Rysunek 27. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 40BiV60SBO (a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x.**



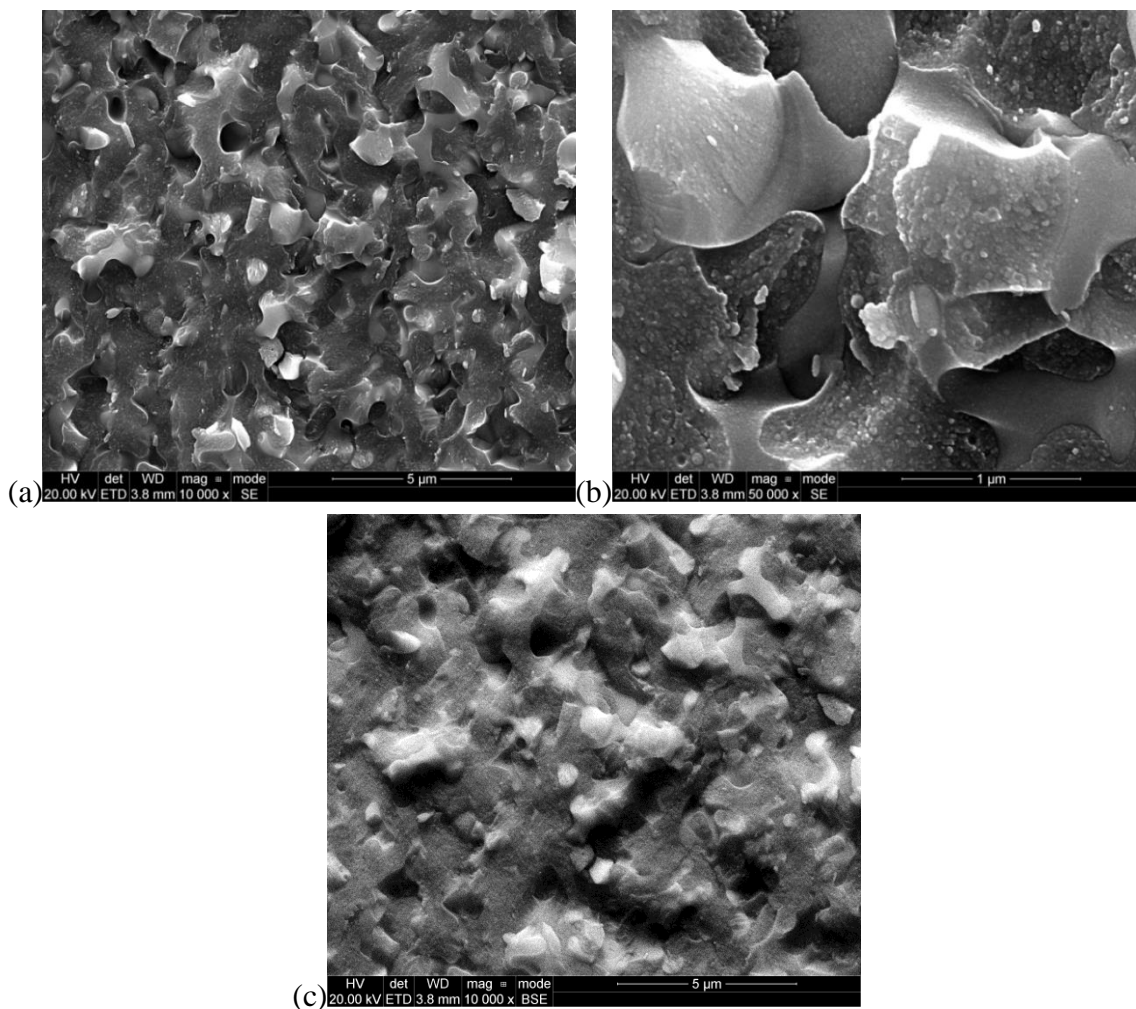


**Rysunek 28.** Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 45BiV55SBO (a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x.

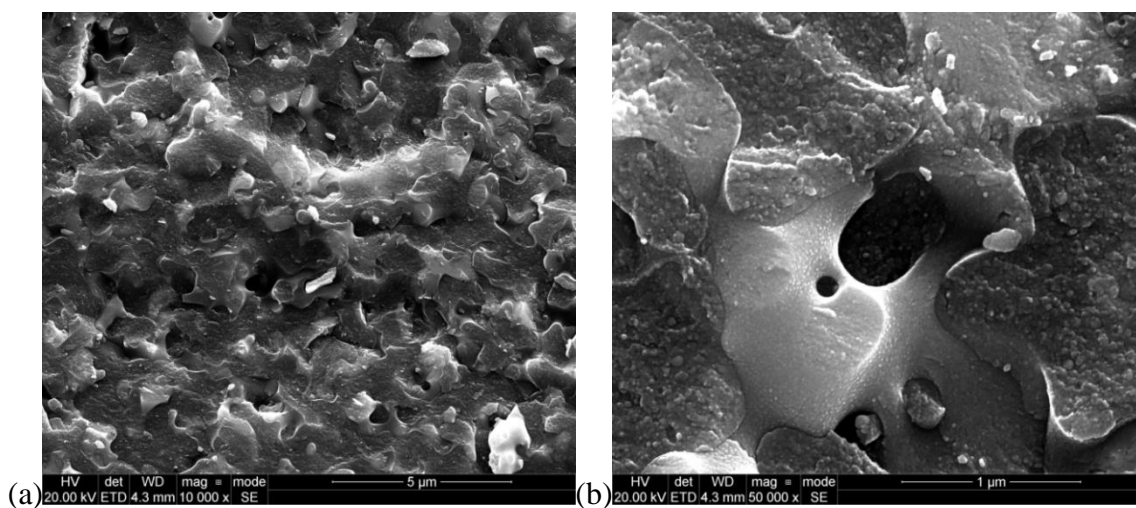


**Rysunek 29.** Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 50BiV50SBO (a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x.

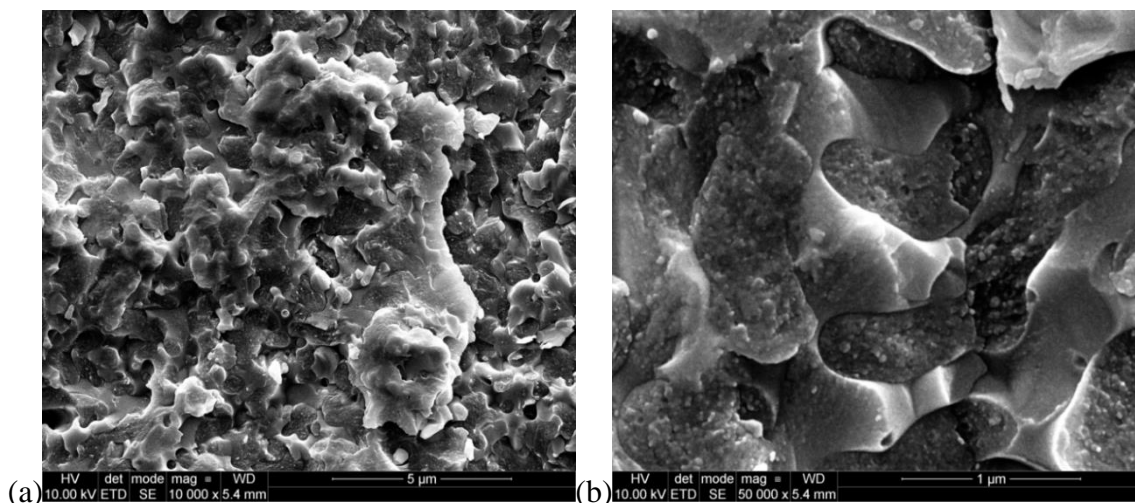
We wszystkich próbkach wytworzonych z BiV, czyli metodą II, po procesie krystalizacji zmieniła się morfologia powierzchni przełamów. W zależności od zawartości  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  zmiany były nieznaczne (od 30 do 40% mol) lub bardzo widoczne (powyżej 45% mol). W przypadku materiałów zawierających nie więcej niż 50% mol  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  proces krystalizacji spowodował rozrost oraz zwiększenie ilości zaobserwowanych nanostruktur (rysunki 25b, 26b, 27b, 28b i 29b). Proces krystalizacji w próbkach o większej zawartości  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  spowodował analogiczne zmiany jak w próbce I 70BiV30SBO, faza tworząca osnowę rozrosła się i zmniejszyła się ilość fazy ją otaczającej (rysunki 31a, 31b, 33a i 33b). W wyniku czego topografia tych materiałów stała się bardzo porowata.



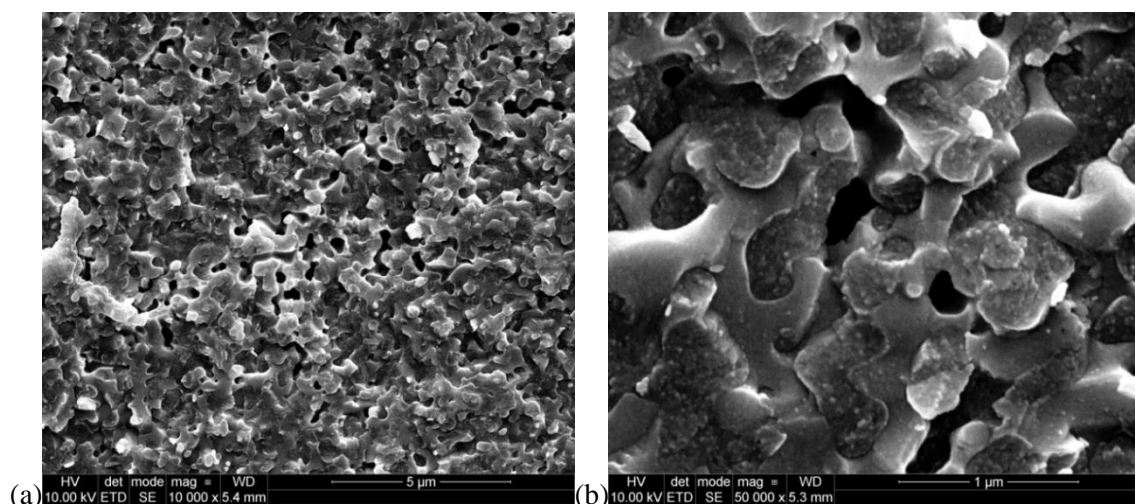
**Rysunek 30.** Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 57,5BiV42,5SBO po wytopie (a) powiększenie 10 000x, (b) powiększenie 50 000x oraz (c) obrazowanie w trybie BSE.



**Rysunek 31.** Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 57,5BiV37,8SBO po procesie krystalizacji (a) powiększenie 10 000x, (b) powiększenie 50 000x.



**Rysunek 32. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 62,2BiV37,8SBO po wytopie (a) powiększenie 10 000x oraz (b) powiększenie 50 000x.**



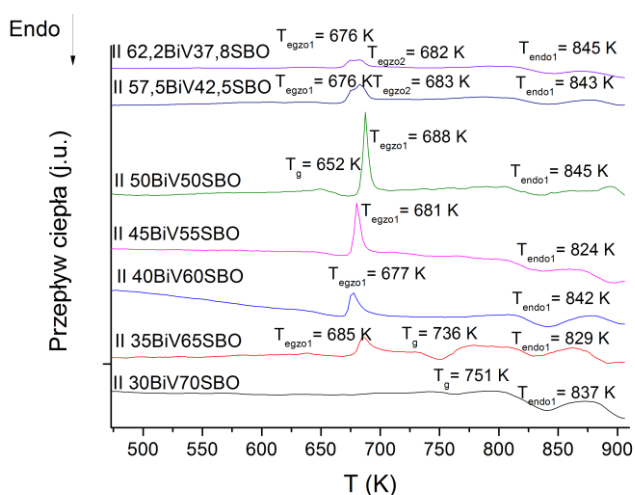
**Rysunek 33. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 62,2BiV37,8SBO po procesie krystalizacji (a) powiększenie 10 000x oraz (b) powiększenie 50 000x.**

Dodatkowo próbki II 57,5BiV42,5SBO, II 62,2BiV37,8SBO oraz I 70BiV30SBO po wytopie i po procesie krystalizacji zostały zbadane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM przy użyciu trybu BSE (elektronów wstecznie rozproszonych). Obrazowanie w tym trybie jest bardzo czułe na skład chemiczny próbki i pozwala na rozróżnienie obszarów bogatszych w cięższe pierwiastki (są jaśniejsze) od obszarów z pierwiastkami lżejszymi. Porównując masy atomowe pierwiastków wchodzących w skład próbki, można zauważyć, że znacząco cięższy od pozostałych jest bizmut, który tworzy ceramikę  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . W takim przypadku należałoby się spodziewać, że wykryta faza tworząca osnowę powinna być jaśniejsza od fazy wypełniającej puste przestrzenie, co zostało zaobserwowane dla badanych próbek. Wyniki te potwierdzają, że osnowa przypominająca strukturą ceramikę BiV jest bogatsza w bizmut, a faza wypełniająca ją —

jest uboższa w ten pierwiastek. Ponieważ wyniki były analogiczne dla wszystkich próbek, jako przykład umieszczono tylko obrazy otrzymane dla materiału II 57,5BiV42,5SBO po wytopie (rysunek 30c).

### 9.1.3.2. Analiza termiczna

Rysunek 34 przedstawia krzywe DSC uzyskane dla próbek wytworzonych z ceramiki BiV, czyli metodą II, bezpośrednio po wytopie. Można zauważyć, że temperatura zeszklenia maleje wraz ze wzrostem zawartości BiV. Dla próbek II 40BiV60SBO oraz II 45BiV55SBO temperatura  $T_g$  nie jest widoczna, ponieważ zbiega się ona z procesem egzotermicznym. Próbka zawierająca 30% mol  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  wykazuje tylko jeden proces endotermiczny. Próbki zawierające od 35% do 50% mol wykazują jeden proces egzotermiczny oraz jeden proces endotermiczny. Próbki zawierające powyżej 50% mol fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  wykazują dwa procesy egzotermiczne oraz jeden endotermiczny. Dla tych próbek temperatura zeszklenia również nie była możliwa do wyznaczenia. Może to być spowodowane zbyt małą ilością fazy szklistej lub intensywnym procesem egzotermicznym, który mógł przysłonić temperaturę  $T_g$ .

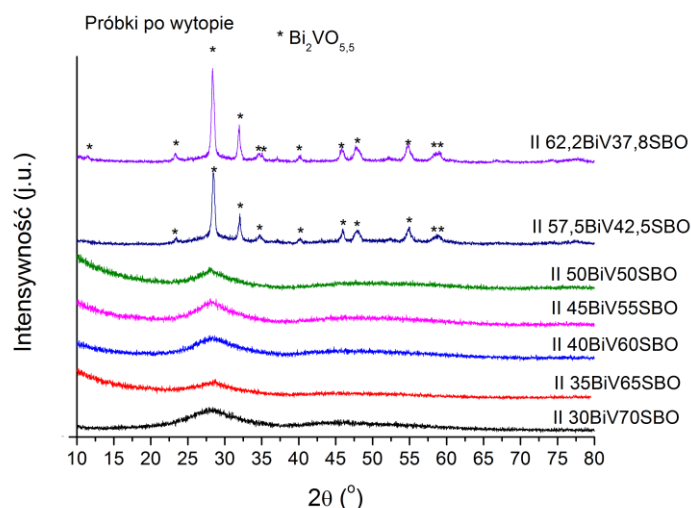


Rysunek 34. Krzywe DSC dla próbek wytworzonych z ceramiki (metodą II) po wytopie.

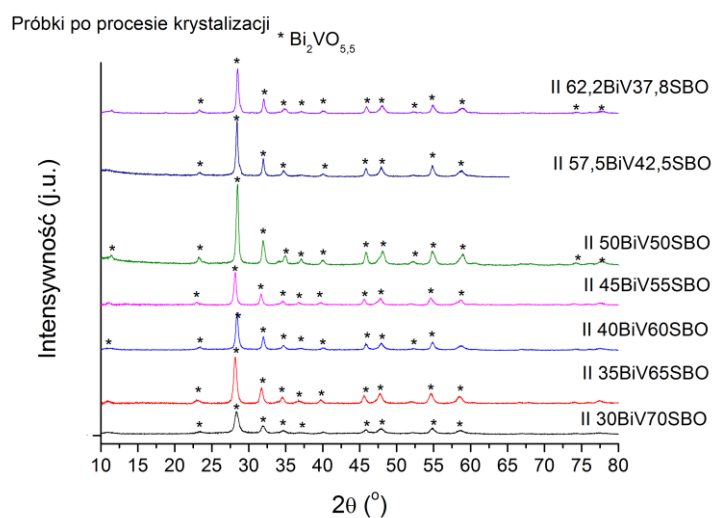
### 9.1.3.3. Analiza składu fazowego

Rysunek 35 przedstawia dyfraktogramy uzyskane dla wszystkich próbek po wytopie, wytworzonych z ceramiki BiV, czyli metodą II. Można zauważyć, że materiały

zawierające w swoim składzie nie więcej niż 50% mol fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  są amorficzne. Dyfraktogramy dla próbek zawierających więcej niż 50% mol fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  wyglądają analogicznie, jak dla próbki I 70BiV30SBO po wytopie (rysunek 23), oprócz charakterystycznego amorficznego rozmycia, składają się również z kilku refleksów odpowiadających fazie krystalicznej  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .



**Rysunek 35. Dyfraktogramy dla wszystkich próbek wytworzonych z BiV (metodą II) po wytopie.**



**Rysunek 36. Dyfraktogramy dla wszystkich próbek wytworzonych z BiV (metodą II) po procesie krystalizacji.**

Wyniki badań strukturalnych dla próbek po krystalizacji zostały przedstawione na rysunku 36. Dyfraktogramy wszystkich próbek składają się z refleksów odpowiadających fazie krystalicznej  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Próbki zawierające nie więcej niż 50% mol  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  dodatkowo wykazują niewielkie rozmycie charakterystyczne dla materiałów

amorficznych. Intensywność widocznych refleksów rośnie wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  do 50% mol, a powyżej 50% mol — maleje. Refleksy fazy krystalicznej w próbce II 35BiV65SBO po procesie krystalizacji wykazują większą intensywność niż w próbkach II 40BiV60SBO oraz II 45BiV55SBO po procesie krystalizacji.

#### **9.1.4. Porównanie i podsumowanie**

##### **9.1.4.1. Morfologia próbek**

Podsumowując, próbki po wytopie wykazują charakterystyczną nanostrukturę. Wraz ze wzrostem zawartości tlenków  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  lub  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  wielkość wykrytych nanostruktur rośnie nieznacznie, dopiero dla zawartości 45% mol następuje bardziej widoczna zmiana. Wielkość nanostruktur zależy również od metody wytwarzania próbek. Są one większe w przypadku wytworzenia materiałów metodą II. Proces krystalizacji również powoduje wzrost wielkości nanostruktur oraz zwiększenie się ich ilości. Próbki zawierające więcej niż 50% mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  lub  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  wykazują separację faz. Materiały te składają się z ceramicznej osnowy zawierającej znaczącą ilość bizmutu, otoczonej amorficzną matrycą uboższą w ten pierwiastek. W wyniku procesu krystalizacji tlenki bizmutu i wanadu, pozostające w amorficznej matrycy, biorą udział w procesie tworzenia nowych oraz rozrostu występujących już w strukturze krystalitów fazy BiV. W konsekwencji wewnątrz struktury powstaje więcej pustych przestrzeni (porów), przez co materiał staje się łatwo łamliwy.

Analiza za pomocą EDS, wykonana w czasie obserwacji mikroskopowych, jest zgodna ze składami próbek. Jedynie w części próbek wykryto śladowe ilości aluminium, które podczas procesu wytopu mogło przedostać się do materiałów z użytych tygli alundowych.

##### **9.1.4.2. Analiza termiczna**

Temperatury zeszklenia i procesów egzo- i endotermicznych dla badanych materiałów, zostały zestawione w tabeli 3. Analizując wyniki otrzymane dla materiałów wytworzonych metodą II, można zauważyć, że intensywność maksimum egzotermicznego rośnie, a jego szerokość maleje wraz ze wzrostem zawartości BiV. Temperatura położenia maksimum dla procesu egzotermicznego wraz ze wzrostem

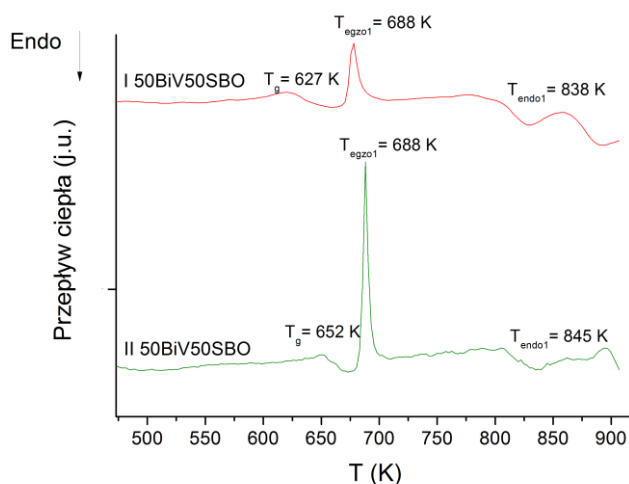
zawartości BiV najpierw maleje, a powyżej 40% mol rośnie. Przemiana endotermiczna widoczna jest we wszystkich próbkach dla mniej więcej tej samej temperatury.

**Tabela 3. Zestawienie wyników DSC dla wszystkich badanych próbek: temperatury zeszklenia, temperatury przemian egzo- i endotermicznych oraz ich zakresy temperaturowe.**

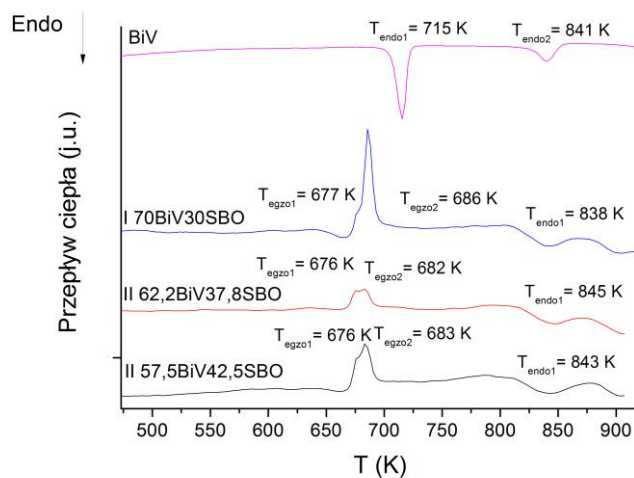
Skrócona nazwa próbki	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>egzo1</sub> (K) T <sub>Onset</sub> -T <sub>Endset</sub>	T <sub>egzo2</sub> (K) T <sub>Onset</sub> -T <sub>Endset</sub>	T <sub>endo1</sub> (K) T <sub>Onset</sub> -T <sub>Endset</sub>	T <sub>endo2</sub> (K) T <sub>Onset</sub> -T <sub>Endset</sub>
SBO	887	-	-	-	-
I 5BiV95SBO	864	-	-	-	-
I 50BiV50SBO	627	688 683-693	-	838 818-859	-
I 50BiV50SBO krystalizacja 693 K, 3 godz.			-	833 816-853	
I 70BiV30SBO	-	677	686	838 812-861	
II 30BiV70SBO	751	-	-	837 809-857	-
II 35BiV65SBO	736	686 680 - 695	-	829 812-849	
II 40BiV60SBO	-	677 672-685	-	842 820-859	-
II 45BiV55SBO	-	681 677-686	-	824 810-857	-
II 50BiV50SBO	652	688 685-692	-	845 824-843	-
II 57,5BiV42,5SBO	-	676	683	843 812-869	-
II 62,2BiV37,8SBO	-	676	682	845 819-864	-
BiV	-	-	-	715 706-721	841 828-852

Dodatkowo zestawiono ze sobą wyniki DSC (z rysunków 22 i 34) dla próbek 50BiV50SBO wytworzonych dwiema metodami (rysunek 37) oraz próbek zawierających więcej niż 50% mol Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lub Bi<sub>2</sub>VO<sub>5,5</sub>, z ceramiką BiV (rysunek 38). Porównując krzywe DSC dla próbek 50BiV50SBO wytworzonych dwiema metodami (rysunek 37), można zauważyć, że proces egzotermiczny dla próbki wytworzonej metodą II ma zdecydowanie większą intensywność oraz mniejszą szerokość temperaturową, a temperatura zeszklenia jest wyższa niż dla próbki wytworzonej metodą I. Wszystkie

próbki zawierające więcej niż 50% mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  lub fazy BiV wykazują dwa procesy egzotermiczne nachodzące na siebie oraz jeden proces endotermiczny.



Rysunek 37. Zestawienie krzywych DSC dla próbek 50BiV50SBO wytworzonych dwiema metodami (z rysunków 22 i 34).



Rysunek 38 Zestawienie krzywych DSC dla próbek zawierających więcej niż 50% mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  lub  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  oraz dla ceramiki BiV (z rysunków 22 i 34).

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  w małej ilości ( $\leq 10\%$  mol) może odgrywać rolę modyfikatora sieci szkła i zwiększać stopień nieuporządkowania matrycy. Zawartość większa niż 10% mol tego tlenku może odgrywać rolę szkłotwórczą i zastępować inne pierwiastki w matrycy [66, 67].  $\text{V}_2\text{O}_5$  może być zarówno tlenkiem szkłotwórczym, jak i modyfikującym sieć szkła. Może to tłumaczyć, dlaczego dodanie nawet bardzo niewielkiej ilości tlenków bizmutu i wanadu zmniejsza temperaturę zeszklenia szkła SBO.



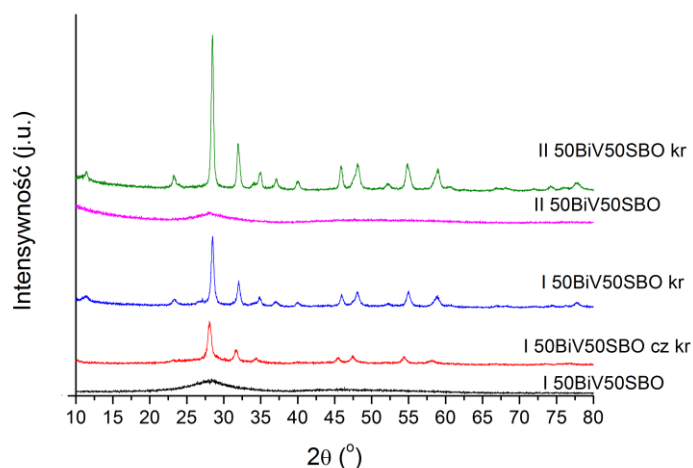
Próbki zawierające od 35 do 50% mol tlenków bizmutu i wanadu lub fazy BiV wykazują proces egzotermiczny powyżej temperatury 670 K. Metoda wytwarzania ma duży wpływ na jego intensywność, co może być związane z ilością powstającej w próbce fazy krystalicznej podczas wygrzewania. Prawdopodobnie ten proces egzotermiczny jest związany z powstawaniem fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Ponieważ po procesie krystalizacji próbki zawierają tę fazę, powinny również wykazywać oba procesy endotermiczne obserwowane w ceramice ferroelektrycznej BiV. Pierwsze przejście fazowe ceramiki BiV  $\alpha \leftrightarrow \beta$  w 715 K nie jest widoczne w szkło-ceramikach. Proces egzotermiczny (powyżej 670 K) w próbkach, odpowiadający za proces krystalizacji fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ , występuje w temperaturze bliskiej temperatury przejścia ceramiki BiV  $\alpha \leftrightarrow \beta$  i może je maskować. Proces endotermiczny widoczny w szkło-ceramikach w temperaturze powyżej 820 K, może być związany z drugim przejściem fazowym ceramiki BiV  $\beta \leftrightarrow \gamma$  w 841 K.

Próbki zawierające powyżej 50% mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  lub fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  wykazują dwa procesy egzotermiczne nachodzące na siebie. Może być to związane z faktem, że próbki już podczas wytopu częściowo krystalizowały, co potwierdziły obrazy SEM. Prawdopodobnie jeden proces egzotermiczny związany jest z procesem rozrostu fazy krystalicznej  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ , powstałej w próbkach podczas wytopu. Drugi proces egzotermiczny może być związany z procesem nukleacji nowych krystalitów fazy BiV. Oba procesy powinny zachodzić w podobnej temperaturze. Nie jest możliwe jednoznaczne określenie, które maksimum odpowiada, któremu procesowi. Proces endotermiczny zaobserwowany w tych próbkach odpowiada przemianie fazowej  $\beta \leftrightarrow \gamma$  dla ceramiki BiV.

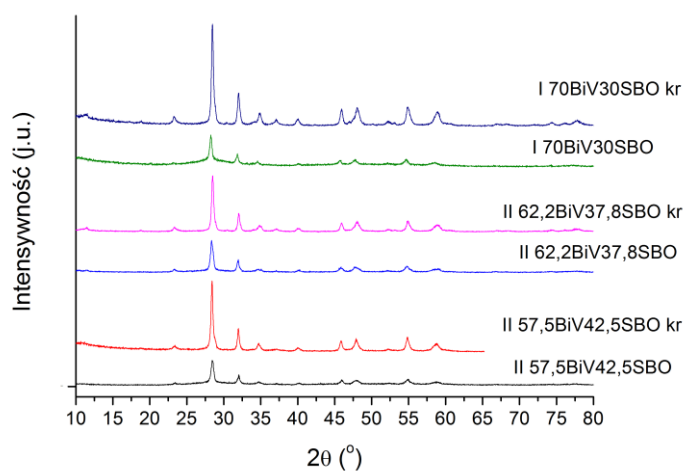
#### **9.1.4.3. Analiza składu fazowego**

W celu porównania wyników otrzymanych dwiema metodami (z rysunków 23, 35 i 36) zestawiono ze sobą dyfraktogramy dla próbek I 50BiV50SBO oraz II 50BiV50SBO po wytopie i po procesach krystalizacji (oznaczone jako *kr* na rysunku 39). Próbka wytworzona metodą I po procesie częściowej oraz całkowitej krystalizacji wykazuje mniejszą intensywność wykrytej fazy krystalicznej niż próbka wytworzona metodą II. Zestawiono również wyniki (z rysunków 23, 35 i 36) otrzymane dla próbek zawierających więcej niż 50% mol tlenków bizmutu i wanadu lub fazy BiV (rysunek 40). Dyfraktogramy dla tych materiałów pokazują, że intensywność wykrytej fazy krystalicznej znacząco rośnie po procesie krystalizacji oraz zależy od metody

wytwarzania. Największą intensywność wykazują refleksy fazy krystalicznej w próbce I 70BiV30SBO, a nieznacznie mniejszą w próbce II 57,5BiV42,5SBO po procesie krystalizacji.



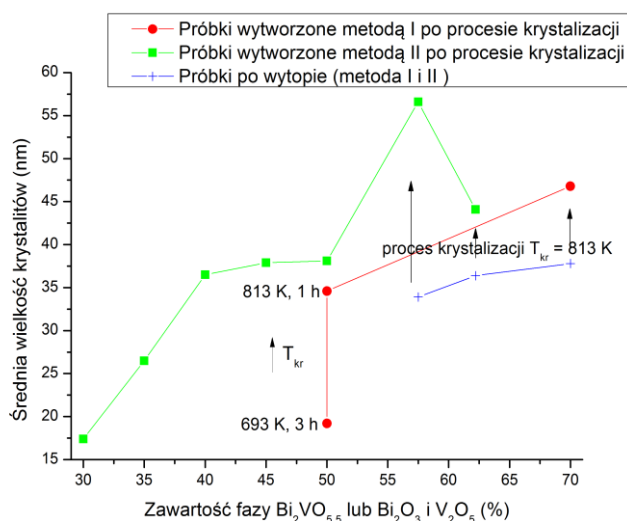
**Rysunek 39.** Dyfraktogramy dla próbek 50BiV50SBO wytworzonych dwiema metodami, po wytopie i po procesie krystalizacji, oznaczone jako *kr* (z rysunków 23, 35 i 36).



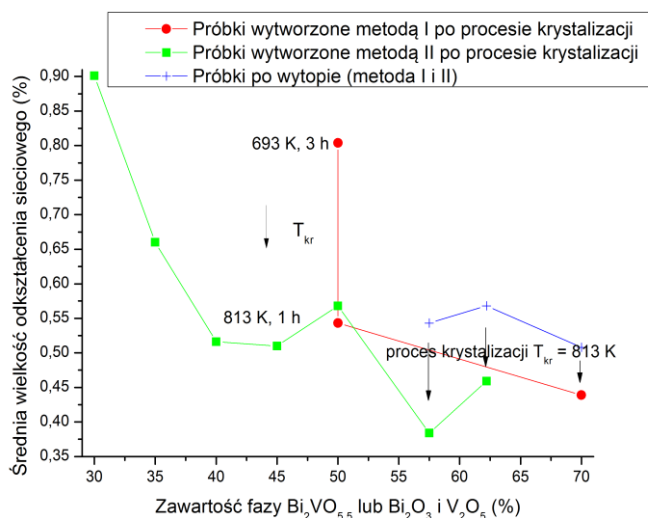
**Rysunek 40.** Dyfraktogramy dla próbek zawierających więcej niż 50% mol tlenków bizmutu i wanadu lub fazy BiV, po wytopie i po procesie krystalizacji, oznaczone jako *kr* (z rysunków 23, 35 i 36).

Dla wszystkich próbek posiadających fazę krystaliczną przed i po procesie krystalizacji zostały wyznaczone orientacyjne wielkości krystalitów oraz średnie wartości odkształcenia sieciowego. Na dokładność wyników wpływ miało halo amorficzne, które częściowo zniekształcało refleksy. Warto zauważyć, że niektóre refleksy fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  leżące blisko siebie, w badanych materiałach łączyły się w jeden szerszy refleks. Ze względu na to, że pomiary są obarczone błędem, traktowane są tylko jako wartość

orientacyjną. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w funkcji zawartości fazy BiV lub tlenków bizmutu i wanadu w zależności od metody wytworzenia na rysunkach 41 i 42.



**Rysunek 41.** Średnia wielkość kryształitów w funkcji zawartości fazy BiV lub tlenków bizmutu i wanadu dla próbek wytworzonych obiema metodami. Linie mają znaczenie pomocnicze.



**Rysunek 42.** Średnia wielkość odkształcenia sieciowego w funkcji zawartości fazy BiV lub tlenków bizmutu i wanadu dla próbek wytworzonych obiema metodami. Linie mają znaczenie pomocnicze.

Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, że średnia wielkość kryształitów w materiałach wytworzonych metodą I po procesie krystalizacji rośnie wraz ze wzrostem zawartości tlenków bizmutu i wanadu w próbce, a odkształcenie sieciowe maleje. W próbce I 70BiV30SBO po wytopieniu widoczne są większe kryształy niż w próbce I 50BiV50SBO po procesie krystalizacji. Zwiększenie temperatury krystalizacji z 693 K do 813 K dla próbki I 50BiV50SBO, zwiększa wielkość kryształitów i zmniejsza odkształcenie sieciowe. W przypadku próbek wytworzonych metodą II po procesie

krystalizacji średnia wielkość krystalitów rośnie wraz ze wzrostem zawartości fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  i osiąga wartość maksymalną dla próbki II 57,5BiV42,5SBO, a następnie maleje. Proces krystalizacji — bez względu na metodę wytworzenia materiałów — zwiększa wielkość krystalitów i zmniejsza odkształcenie sieciowe.

Podsumowując, próbki wytworzone obiema metodami zawierające do 50% mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  lub  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  po wytopie są amorficzne. Kontrolowany proces krystalizacji powoduje pojawienie się w badanych materiałach fazy krystalicznej  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Wystarczy już niewielka ilość tlenków bizmutu i wanadu (5% mol), aby faza  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  wykryła się. Średnia wielkość powstających krystalitów oraz średnia wielkość odkształcenia sieciowego zależy od zawartości użytych substratów  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  lub  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ , od metody wytworzenia materiału oraz od warunków procesu krystalizacji. Intensywność refleksów fazy krystalicznej również zależna jest od powyższych zmiennych. Jeśli we wszystkich próbkach wykryto tę samą fazę krystaliczną oraz pomiary były wykonywane w tych samych warunkach, to — w dużym uproszczeniu — wzrost intensywności może sugerować zwiększenie się ilości fazy krystalicznej w badanych materiałach.

Z wyników DSC i XRD można wnioskować, że skryształizowana próbka II 35BiV65SBO zawiera większą ilość mniejszych krystalitów fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  niż szkło–ceramiki II 40BiV60SBO i II 45BiV55SBO. Możliwe, że w tych dwóch próbkach po procesie krystalizacji niewielka ilość tlenków bizmutu i wanadu nadal bierze udział w tworzeniu matrycy szklanej.

Największą ilość fazy BiV o średniej wielkości krystalitów około 38 nm wykryto w skryształizowanej próbce II 50BiV50SBO. Skład ten jest również granicznym, dla którego po wytopie otrzymano materiał amorficzny, a po procesie krystalizacji — szkło–ceramikę. Próbki o zawartości większej niż 50% mol BiV lub tlenków bizmutu i wanadu po wytopie zawierały zbyt małą ilość fazy amorficznej, aby utworzyć materiał na tyle stabilny, by poddać go dalszym badaniom elektrycznym. Dlatego materiały te nie będą opisywane w dalszej części pracy.

### **9.1.5. Właściwości strukturalne — podsumowanie**

Dane literaturowe opisujące właściwości strukturalne podobnych materiałów nie są spójne [29, 73, 74]. Materiały zbadane w tej pracy zawierające nie więcej niż 50% mol BiV lub tlenków bizmutu i wanadu wykazywały tylko jeden proces egzotermiczny w

całym zakresie temperaturowym badań DSC (do 900 K). Wykryta temperatura procesu krystalizacji (około 680 K) zmieniała się wraz ze składem próbek dla materiałów wytworzonych metodą II. Najpierw zmalała, a dla zawartości BiV od 40 do 50% mol — rosła. Temperatura  $T_g$  była możliwa do wykrycia tylko dla części materiałów i malała wraz ze wzrostem zawartości tlenków  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  lub BiV. Dodatkowo we wszystkich próbkach wykryto proces endotermiczny w okolicy 830 K, związany z przemianą fazową wykrytą w dostępczej literaturze nie został odnotowany dla materiałów o podobnym składzie. Zbadano również materiały zawierające więcej niż 50% mol BiV lub  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$ , które nie były dotychczas wytworzone. Dyfraktogramy otrzymane za pomocą badań metodą XRD, dla wszystkich opisywanych w tej pracy szkło-ceramik, zawierały refleksy odpowiadające tylko jednej fazie krystalicznej  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Pomimo wygrzewania próbek w temperaturze 813 K nie wykryto obecności znaczącej ilości drugiej fazy lub zanieczyszczeń. Zaobserwowano również wzrost wielkości krystalitów wraz ze wzrostem zawartości fazy BiV, jednak średnia wielkość krystalitów jest większa niż wielkości odnotowane w innych pracach [29, 73, 74].

Zestawiając wszystkie wyniki badań strukturalnych, można stwierdzić, że proces krystalizacji fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  zaczyna się w okolicach temperatury 680 K. Zwiększanie się ilości fazy krystalicznej oraz rozrost powstałych krystalitów jest obserwowany aż do temperatury 813 K, bliskiej drugiej przemiany endotermicznej ceramiki BiV. Nanostruktury zaobserwowane dla szkła (zawartość  $\leq 50\%$  mol BiV lub  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), na obrazach wykonanych przy użyciu mikroskopu SEM, są amorficzne. Nanostruktury zaś widoczne w szkło-ceramikach są utworzone z krystalitów  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  o średniej wielkości kilkudziesięciu nm.

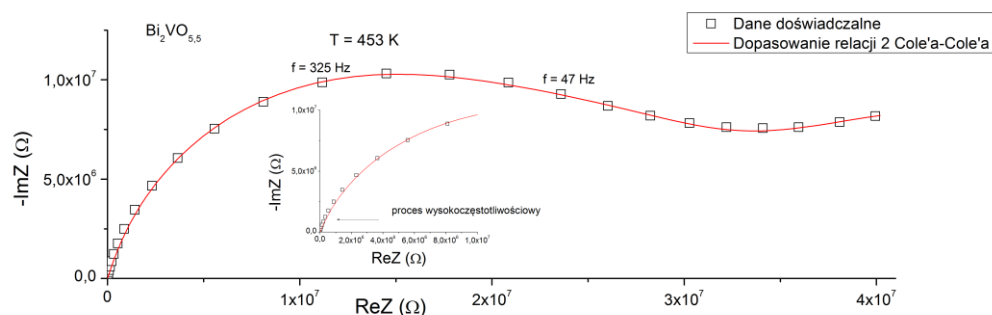
## ***9.2. Liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne — stało- i zmiennoprądowe***

### ***9.2.1. Ceramika $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$***

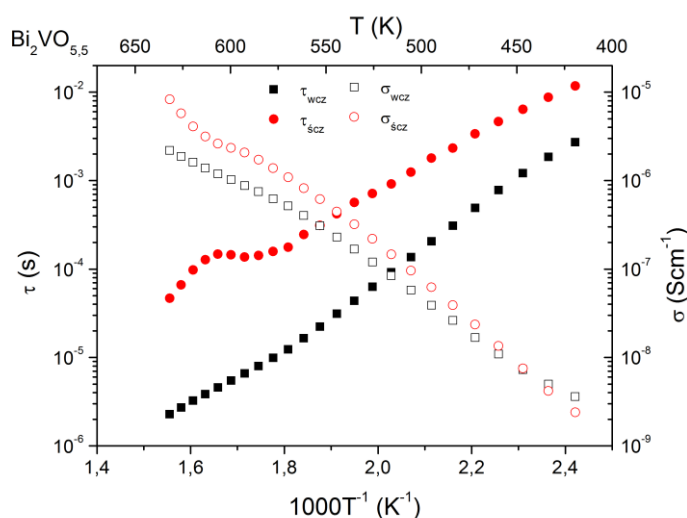
#### ***9.2.1.1. Analiza mechanizmów przewodzenia***

W tej części pracy przedstawiona została analiza badań zespolonej impedancji oraz przewodnictwa stało- i zmiennoprądowego w funkcji częstotliwości i temperatury dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Rysunek 43 przedstawia przykładowy wykres Nyquista (składowa urojona impedancji w funkcji składowej rzeczywistej) w temperaturze 453 K i w zakresie

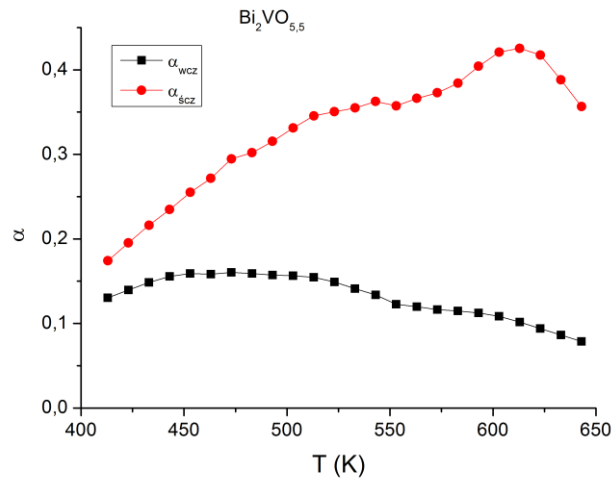
częstotliwości 1,7 Hz do 0,7 MHz. W zakresie niskich temperatur widma impedancyjne dla tej ceramiki pokazują dwa nakładające się na siebie półokręgi, które są spowodowane dwoma procesami relaksacyjnymi. Zauważalny jest też początek trzeciego procesu. W zakresie wyższych temperatur (powyżej 643 K) trzeci proces zaczyna być dominujący. Najlepsze wyniki dopasowania otrzymane zostały dla modelu Cole'a-Cole'a. Linia ciągła na rysunku 43 przedstawia wynik dopasowania sumy dwóch równań Cole'a-Cole'a (6) do danych eksperymentalnych (środkie łuków znajdują się w umieszczonych na rysunkach wartościach częstotliwości). Wstawka pokazuje wynik dopasowania otrzymany dla wysokich częstotliwości w powiększeniu. Trzeciego procesu, który dominuje w rejonie wyższych temperatur, nie udało się satysfakcjonująco dopasować za pomocą żadnego modelu.



**Rysunek 43.** Składowa urojona impedancji w funkcji składowej rzeczywistej (wykres Nyquista) dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  w temperaturze 453 K i zakresie częstotliwości 1,7 Hz – 0,7 MHz. Czerwone linie ciągle przedstawiają wynik dopasowania relacji Cole'a-Cole'a.



**Rysunek 44.** Czas relaksacji oraz przewodność wyliczone przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .



**Rysunek 45. Parametr dyspersji  $\alpha$  wyliczony przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.**

Rysunek 44 przedstawia zależność temperaturową czasu relaksacji i przewodności obu procesów relaksacyjnych. Energie aktywacji dla procesów przewodzenia wyznaczono przy użyciu relacji Arrheniusa:

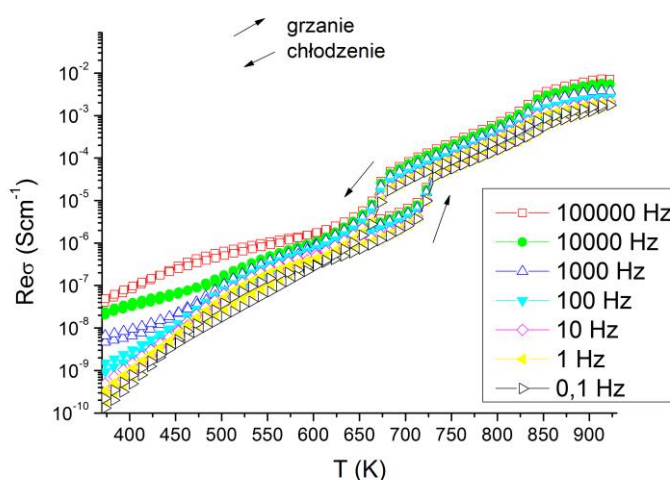
$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad (13)$$

Gdzie:  $T$  to temperatura,  $\sigma_0$  to stała oraz  $E_A$  to energia aktywacji. Energie aktywacji czasów relaksacji wyliczono, korzystając z równania (4). Wszystkie energie aktywacji zestawiono w tabeli 4. Rysunek 45 pokazuje parametr dyspersji  $\alpha$  opisujący rozkład czasów relaksacji. Oznaczenia wcz i ścz odpowiadają procesowi zachodzącemu w wysokich i pośrednich częstotliwościach. Można zauważyć, że proces występujący w zakresie wyższych częstotliwości (czarne kwadraty), dla niskich temperatur (do 563 K), jest opisany przez niższe energie aktywacji ( $E_A(\sigma)$  i  $E_A(\tau)$ ) niż w zakresie temperatur powyżej 563 K. Proces występujący w zakresie średnich częstotliwości (czerwone kółka) wykazuje niższą energię aktywacji od procesu szybszego. Proces szybszy wykazuje również niższe wartości parametru dyspersji  $\alpha$  (bardziej uporządkowana struktura) od procesu wolniejszego.

Tabela 4. Energia aktywacji procesów przewodzenia dla ceramiki BiV

Skrócona nazwa próbki	Proces przewodzenia	$E_A(\tau)$ (eV)		$E_A(\sigma)$ (eV)	
		$T$ (K) 393–563	$T$ (K) 563–643	$T$ (K) 393–563	$T$ (K) 563–643
BiV	wysokoczęstotliwościowy ■ □	0,78	0,57	0,76	0,54
	częstotliwości pośrednie ● ○	0,59	-	0,90	-

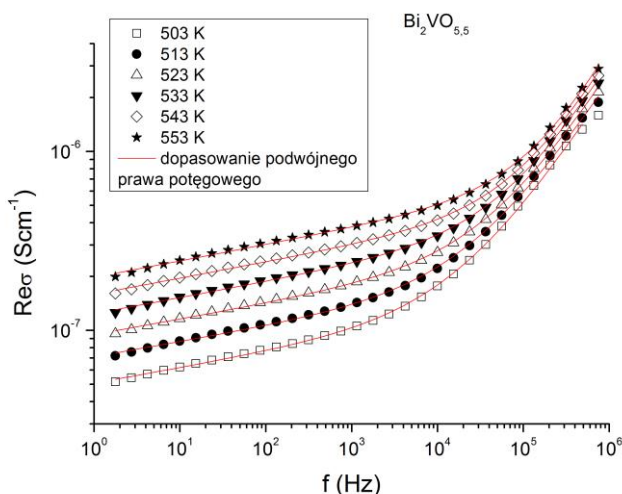
Struktura krystalitów jest bardziej uporządkowana niż struktura fazy między krystalitami. Parametr dyspersji  $\alpha$  wskazujący na większe uporządkowanie sugeruje, że proces wysokoczęstotliwościowy jest spowodowany procesem przewodzenia przez krystality. Proces średniczęstotliwościowy byłby w takim wypadku związany z granicami między krystalitami. Trzeci proces w zakresie najniższych częstotliwości może być związany z gromadzeniem ładunku przestrzennego, który zazwyczaj jest widoczny w wysokich temperaturach i wykazuje wysokie wartości czasu relaksacji. Wyznaczone energie aktywacji mają wartości mogące odpowiadać zarówno hoppingowi elektronów, jak i jonów. Zmiana energii aktywacji procesów powyżej temperatury 553 K może być spowodowana zmianą mechanizmu przewodzenia w materiale.



Rysunek 46. Składowa rzeczywista przewodności w funkcji temperatury dla różnych częstotliwości dla BiV. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.

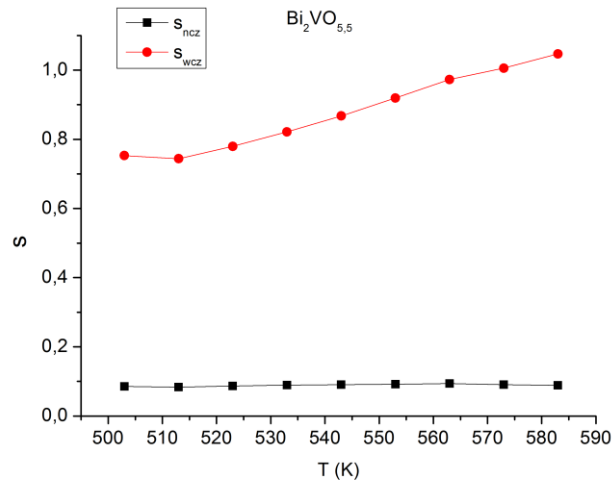


Temperaturowa zależność składowej rzeczywistej przewodności, dla różnych częstotliwości, została przedstawiona na rysunku 46. Strzałkami oznaczono odpowiednio wyniki pomiarów otrzymane podczas procesu grzania i chłodzenia. Można zauważyć, że przewodność ceramiki BiV rośnie wraz ze wzrostem temperatury i częstotliwości. Na krzywych widoczne są trzy zmiany nachylenia dla temperatur około 540 K, 730 K i 830 K. Charakterystyczne zachowanie w dwóch temperaturach 730 K i 830 K występuje w temperaturach przemian fazowych, zaobserwowanych w tym materiale (rysunek 15). W zakresie temperatur od 650 K do 750 K (w okolicy temperatury Curie), dla wszystkich częstotliwości, widoczna jest histereza, związana z przejściem fazowym ferro- — paraelektrycznym.



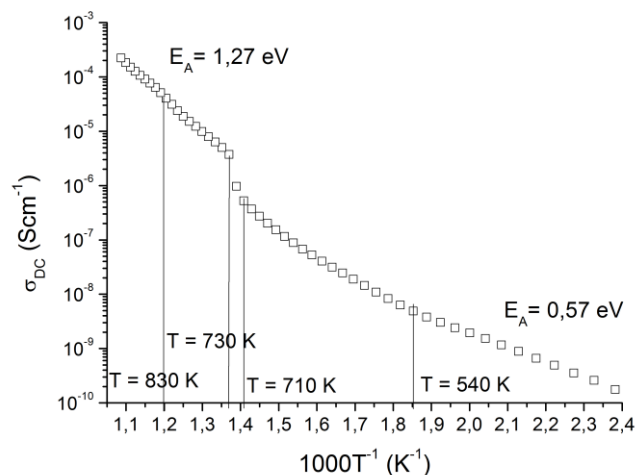
**Rysunek 47.** Składowa rzeczywista przewodności w funkcji częstotliwości dla kilku temperatur, dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ . Czerwone linie ciągłe na rysunku przedstawiają wyniki dopasowania podwójnego prawa potęgowego.

Częstotliwościowa zależność składowej rzeczywistej przewodności zmiennoprądowej dla kilku temperatur została przedstawiona na rysunku 47. Zależność ta wykazała dobrą zgodność z podwójnym prawem potęgowym (9). Linie ciągłe na rysunku 47 pokazują wyniki dopasowania równania (9) do danych eksperymentalnych.



**Rysunek 48. Zależność temperaturowa dla wykładnika dyspersji  $s$  wyznaczonego przez dopasowanie podwójnego prawa potęgowego dla ceramiki BiV. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.**

Rysunek 48 przedstawia wykładniki dyspersji  $s_{wcz}$  i  $s_{ncz}$  w funkcji temperatury. Oznaczenia wcz i ncz odpowiadają dyspersji wysoko- i niskoczęstotliwościowej. Można zauważyć, że ceramika BiV dla dyspersji w zakresie niższych częstotliwości (czarne kwadraty) wykazuje wykładnik  $s$  prawie niezależny od temperatury, o wartości 0,1. Podczas gdy dla dyspersji w zakresie wysokich częstotliwości parametr  $s$  rośnie wraz ze wzrostem temperatury do 1. Według H. Jain i in. [125]  $s \rightarrow 0$ , gdy koncentracja ruchliwych jonów zbliża się do zera. Sugerowałoby to, że obszar w którym zachodzi dyspersja niskoczęstotliwościowa jest ubogi w ruchliwe jony, przez co hopping jonów jest mocno ograniczony. Wiadomo też, że dla typowego przewodnika jonowego zawierającego wysoką koncentrację ruchliwych jonów,  $s \approx 0,5-0,6$ . Biorąc jeszcze pod uwagę, że na widmie impedancyjnym proces przewodzenia przez krystality został przypisany procesowi w wysokich częstotliwościach (rysunek 43) można przypuszczać, że dyspersja wysokoczęstotliwościowa jest spowodowana procesem przewodzenia przez krystality, a dyspersja niskoczęstotliwościowa jest związana z fazami między krystalitami.



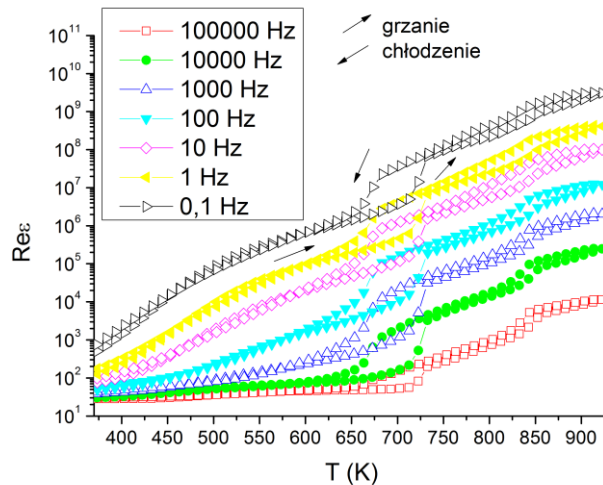
**Rysunek 49.** Przewodność stałoprądowa w funkcji  $1000/T$  i energii aktywacji dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ .

Przewodność stałoprądowa w funkcji odwrotności temperatury pokazano na rysunku 49. Wykres można podzielić na cztery rejony o różnych nachyleniach krzywej, przez trzy temperatury 540 K, 730 K i 830 K. Energie aktywacji procesów przewodności stałoprądowej zostały wyznaczone przy użyciu relacji Arrheniusa (13). W zakresie niskich temperatur przewodność stałoprądowa ceramiki BiV osiąga rząd wielkości  $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ , a energia aktywacji jest najniższa i wynosi 0,57 eV. N. Kumari i in. [126] zmierzili właściwości elektryczne cienkich warstw BiV. W swojej pracy stwierdzili, że poniżej 403 K procesem przewodnictwa może być przewodnictwo prądu ładunku przestrzennego kontrolowanego przez pułapki. Innym możliwym mechanizmem przewodnictwa w rejonie niskich temperatur jest hopping elektronów pomiędzy  $\text{V}^{4+}$  i  $\text{V}^{5+}$ . Powyżej temperatury 540 K energia aktywacji przewodności stałoprądowej rośnie. Wzrost ten może sugerować zmianę mechanizmu przewodzenia. N. Kumari i in. [126] uznali, że w zakresie wysokich temperatur energia aktywacji waha się od 0,51 do 0,84 eV, ale dla prądów zmiennych. Autorzy zaproponowali, że mechanizm przewodzenia w wysokich temperaturach może być spowodowany przez wakanse tlenowe, które mogą powstawać w wyniku obecności zredukowanych stanów walencyjnych jonów wanadu. Wakanse tlenowe są aktywowane termicznie i prowadzą do dyspersji w niskich częstotliwościach, która również została zaobserwowana w materiale BiV opisywanym w tej pracy dla pomiarów przenikalności (rysunek 50). Przewodność stałoprądowa rośnie wraz z temperaturą i osiąga wartość rzędu  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  dla 730 K,

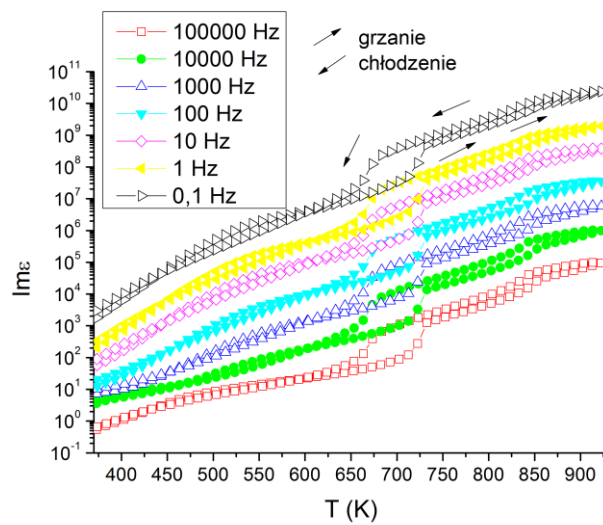
temperatury przemiany fazowej  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . Powyżej tej temperatury energia aktywacji rośnie do 1,27 eV. Drugie przejście fazowe  $\beta \leftrightarrow \gamma$  w 830 K nie zmienia energii aktywacji.

### 9.2.1.2. Przenikalność dielektryczna

W tej części pracy przedstawiono wyniki badań zespolonej przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury i częstotliwości dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Rysunek 50 prezentuje zależność temperaturową składowej rzeczywistej (rysunek 50a) oraz składowej urojonej (rysunek 50b) przenikalności dielektrycznej dla różnych częstotliwości podczas procesu grzania i chłodzenia. Można zauważyć, że obie składowe przenikalności dielektrycznej rosną wraz ze wzrostem temperatury i częstotliwości. Obie krzywe wykazują silną dyspersję dla niskich częstotliwości. Ta silna dyspersja jest wspólną cechą ferroelektryków wykazujących dobre przewodnictwo jonowe i nazywana jest LFDD (patrz podrozdział 3.2.). Zależność temperaturowa przenikalności dielektrycznej przedstawia charakterystyczne zachowanie dla dwóch temperatur, które są zgodne z temperaturami przejść fazowych 730 K i 830 K zaobserwowanych w tym materiale. Dodatkowo w zakresie temperatur od 650 K do 750 K dla wszystkich częstotliwości widoczna jest histereza, związana jest z przejściem fazowym para- — ferroelektrycznym. Materiały ferroelektryczne zazwyczaj wykazują maksimum dyspersji składowej rzeczywistej przenikalności dielektrycznej w okolicy temperatury Curie. Jednak dla ceramiki  $\text{BiV}$  składowa ta dalej rośnie powyżej  $T_C$ . K. Shantha i in. [53] w swojej pracy stwierdzili, że wzrost ten jest konsekwencją kolejnej przemiany fazowej w okolicy 830 K. Wyniki opisane w tej pracy nie są zgodne z sugestią autorów, ponieważ nawet powyżej 830 K obie składowe przenikalności dielektrycznej rosną. Wzrost dla zakresu wysokich temperatur można wyjaśnić przez gromadzenie się ładunku na granicach krystalitów i/lub na elektrodach, co często obserwowane jest w przewodnikach jonowych.



(a)



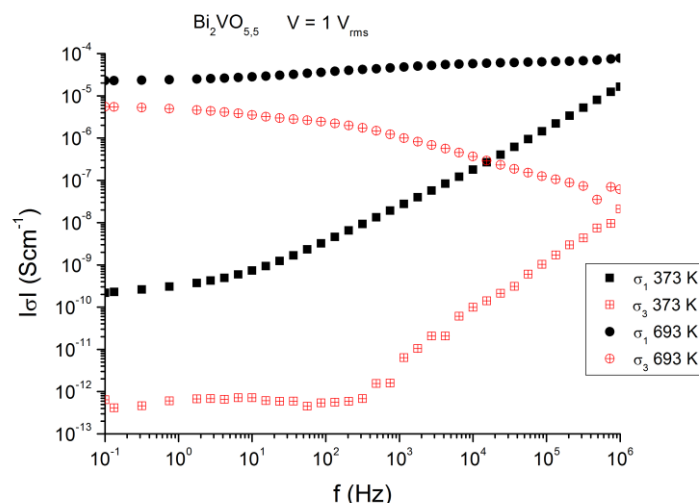
(b)

**Rysunek 50. Zależność temperaturowa (a) składowej rzeczywistej i (b) składowej urojonej przenikalności dielektrycznej dla różnych częstotliwości. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.**

### 9.2.1.3. Nieliniowe właściwości elektryczne

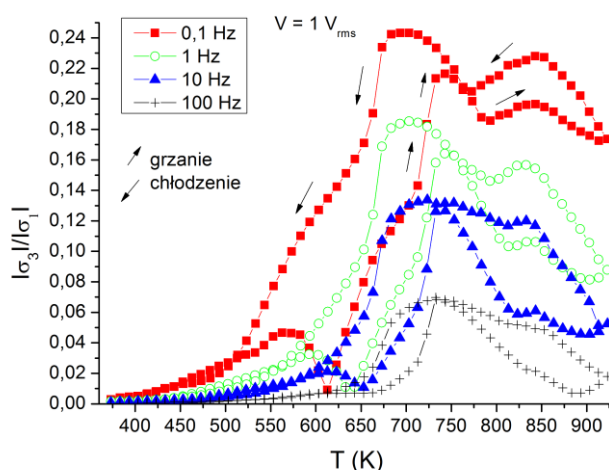
Nieliniowa zespolona impedancja zmiennoprądowa została zbadana w funkcji częstotliwości, temperatury i napięcia przemiennego. Na rysunku 51 przedstawiono częstotliwościową zależność pierwszej i trzeciej składowej harmonicznej modułu przewodności w dwóch temperaturach 373 K i 693 K. Można zauważyć, że w ceramice BiV, dla wyższych temperatur, wartość trzeciej składowej harmonicznej przewodności rośnie wraz ze spadkiem częstotliwości. Osiąga ona wartość największą tego samego rzędu wielkości, co pierwsza składowa harmoniczna przewodności.





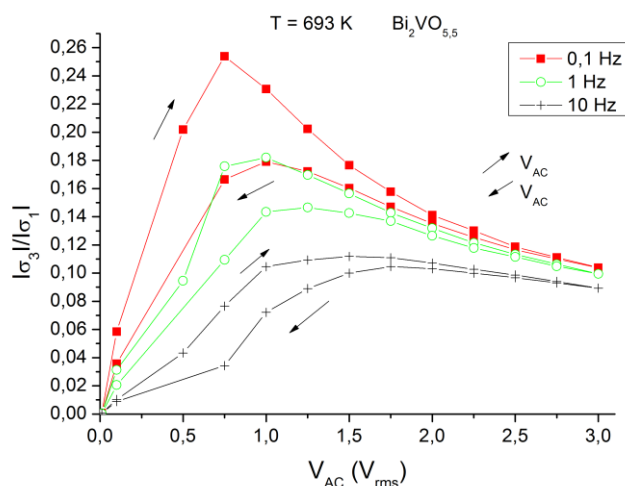
Rysunek 51. Częstotliwościowa zależność pierwszej i trzeciej składowej harmonicznej modułu przewodności dla dwóch temperatur 373 K i 693 K dla ceramiki BiV.

Stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej modułu przewodności w funkcji temperatury, dla kilku częstotliwości, przedstawiono na rysunku 52. Stosunek ten osiąga wartości sięgające 0,25 dla temperatur powyżej 500 K i zakresu niskich częstotliwości (poniżej 1 kHz). Nieliniowości wykazują dwa maksima blisko temperatur przejść fazowych. Wykazują one również trzecie maksimum w okolicy temperatury 540 K, które nie jest związane z krzywą DSC (rysunek 15).



Rysunek 52. Zawartość trzeciej składowej harmonicznej modułu przewodności w funkcji temperatury i częstotliwości dla ceramiki BiV.

Rysunek 53 pokazuje, że nieliniowości są silnie zależne od przykładanego napięcia oraz osiągają najwyższe wartości pomiędzy 0,75 a 1 V<sub>rms</sub> (dla częstotliwości 0,1 Hz). Spadek nieliniowości wraz ze wzrostem napięcia powyżej 1 V<sub>rms</sub> jest raczej nieoczekiwany. Przebieg efektów nieliniowych jest zbliżony w trakcie kolejnych pomiarów, ale ich wartości nieco maleją. Po dłuższej przerwie w pomiarach nieliniowości powracają do wartości początkowych.

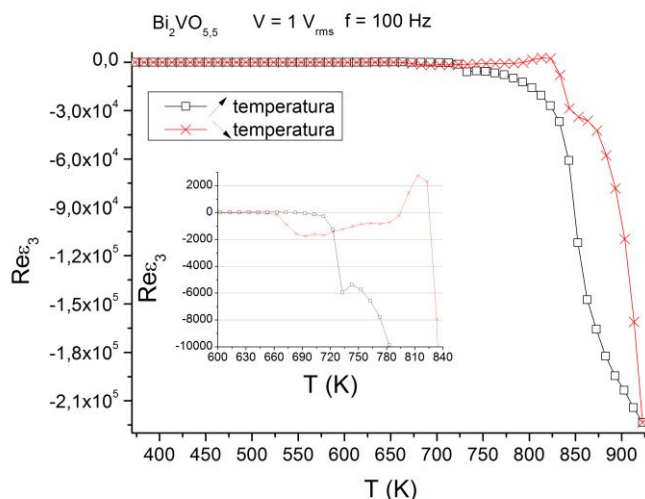


Rysunek 53. Stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej modułu przewodności w funkcji przykładanego napięcia, dla kilku częstotliwości, w temperaturze 693 K dla ceramiki BiV.

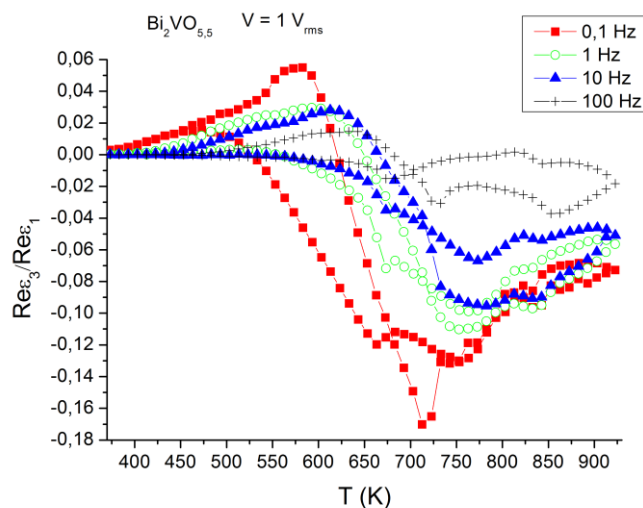
Analiza nieliniowej przenikalności dielektrycznej może dostarczyć informacji na temat struktury i charakteru przemiany fazowej. Znajomość temperaturowej zależności  $\chi_3$  pozwala określić typ ferroelektrycznego przejścia fazowego. Charakter tego przejścia może być ciągły lub nieciągły. Dla ciągłej ferroelektrycznej przemiany fazowej podatność dielektryczna trzeciego rzędu zmienia znak, a podczas nieciągłej przemiany fazowej nie zachodzi zmiana znaku. Dla obu typów przemian fazowych  $\chi_3$  jest dodatnie w fazie ferroelektrycznej. Tylko w przypadku ciągłej przemiany, w fazie paraelektrycznej,  $\chi_3$  staje się ujemne [127].

Rysunek 54 przedstawia zależność temperaturową trzeciej składowej harmonicznej dla części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej, przy częstotliwości 100 Hz i napięciu skutecznym 1 V<sub>rms</sub>. Można zauważyć, że dla ceramiki BiV składowa ta pozostaje dodatnia aż do temperatury 730 K, odpowiadającej przemianie fazowej ferro— paraelektrycznej, następnie zmienia znak na ujemny i zaczyna maleć wraz ze

wzrostem temperatury. Zawartość części rzeczywistej  $\epsilon$  trzeciego rzędu w funkcji temperatury, dla kilku częstotliwości i napięcia skutecznego  $1 V_{rms}$ , przedstawiono na rysunku 55. Zawartość trzeciej składowej harmonicznej rośnie wraz ze spadkiem częstotliwości i osiąga wielkości sięgające kilkunastu procent. Widoczna jest również zmiana znaku z dodatniego na ujemny w okolicy  $T_C$  dla BiV.



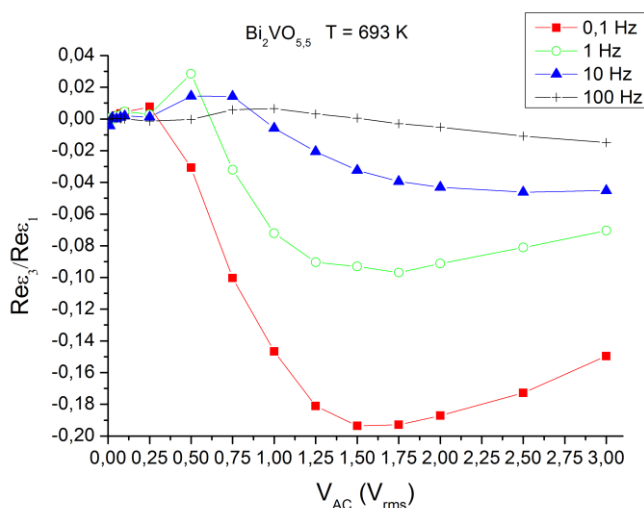
**Rysunek 54. Składowa rzeczywista przenikalności dielektrycznej trzeciego rzędu w funkcji temperatury, dla 100 Hz i  $1 V_{rms}$  dla ceramiki BiV.**



**Rysunek 55. Zależność temperaturowa stosunku trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej, dla kilku częstotliwości i napięcia  $1 V_{rms}$  dla ceramiki BiV.**



Na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że dla ceramiki BiV przejście fazowe ferroelektryczne wykazuje charakter ciągły. Jedną z cech ciągłego przejścia fazowego ferroelektrycznego jest zmniejszanie się w sposób ciągły aż do zera polaryzacji spontanicznej wraz ze zbliżaniem się do temperatury  $T_C$ . Nie obserwuje się w przypadku takiego przejścia pobierania lub wydzielania ciepła, jak ma to miejsce dla przejścia nieciągłego.



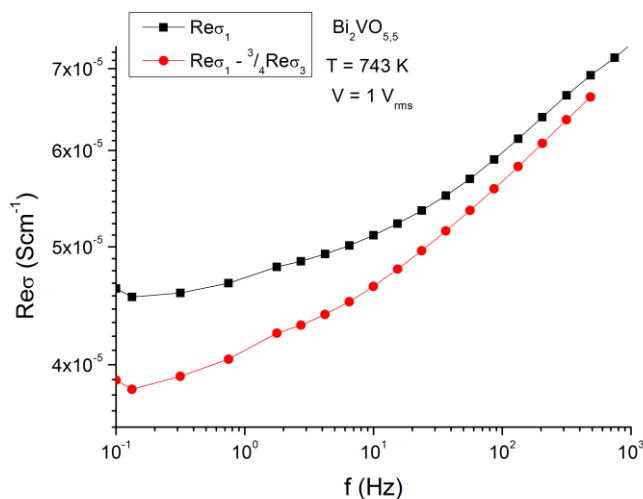
**Rysunek 56.** Stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej w funkcji przykładanego napięcia, dla kilku częstotliwości i temperatury 693 K dla ceramiki BiV.

Rysunek 56 przedstawia stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej w funkcji przykładanego napięcia dla temperatury 693 K bliskiej przemiany ferroelektrycznej, dla kilku częstotliwości. Stosunek ten osiąga wartości ujemne, a największy wkład nieliniowości widoczny jest dla napięcia 1,5–1,75  $V_{rms}$ , dla częstotliwości 0,1 Hz. Wraz ze wzrostem przykładanego napięcia dla częstotliwości od 10 Hz efekty nieliniowe zmieniają się monotonicznie.

#### 9.2.1.4. Wpływ efektów nieliniowych na analizę efektów liniowych

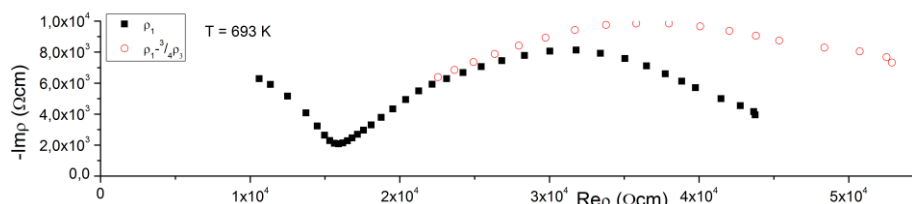
Występowanie efektów nieliniowych może mieć znaczący wpływ na analizę impedancji liniowej. Rysunek 57 pokazuje porównanie składowej rzeczywistej przewodności zmierzonej dla częstotliwości podstawowej w temperaturze 743 K z przewodnością poprawioną według równania (12). Ceramika BiV, powyżej temperatury

730 K, jest układem makroskopowo-centrosymetrycznym, dlatego nie została uwzględniona druga składowa harmoniczna przewodności. Można zauważyć, że dla zakresu niskich częstotliwości różnica między tymi dwiema wartościami wynosi więcej niż pół rzędu wielkości.



**Rysunek 57.** Porównanie składowej rzeczywistej przewodności zmierzonej dla częstotliwości podstawowej z przewodnością uwzględniającą trzecią składową harmoniczną, w temperaturze 743 K i dla napięcia 1 V<sub>rms</sub> dla ceramiki BiV.

Rysunek 58 przedstawia zależność składowej urojonej od składowej rzeczywistej zmierzonej rezystywności liniowej i poprawionej zgodnie z powyższą procedurą w temperaturze 693 K. Można zauważyć, że parametry procesu przewodzenia dopasowane do impedancji liniowej będą znacząco różne po wzięciu pod uwagę nieliniowości.



**Rysunek 58.** Wykres Nyquista dla zmierzonej rezystywności liniowej i po uwzględnieniu nieliniowości w temperaturze 693 K dla BiV.

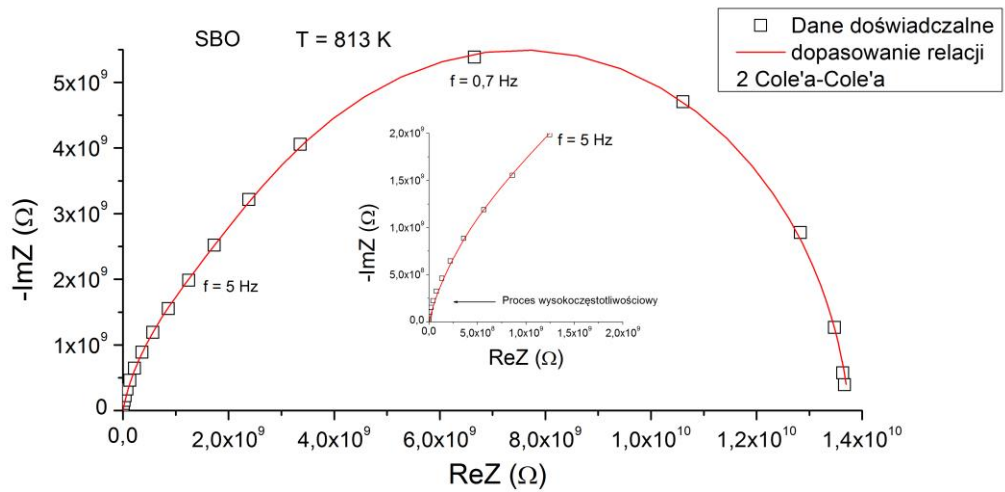
Efekty wynikające z silnego pola elektrycznego w warstwach podwójnych i w fazach między krystalitami, mogą powodować powstanie warstw polaryzowanych ładunkiem przestrzennym z dużym polem elektrycznym i nieliniowości. Dla tego typu

materiałów, parametry przewodności wyznaczone w oparciu tylko o metody podstawowe, pomijające efekty nieliniowe, mogą być obarczone sporymi błędami.

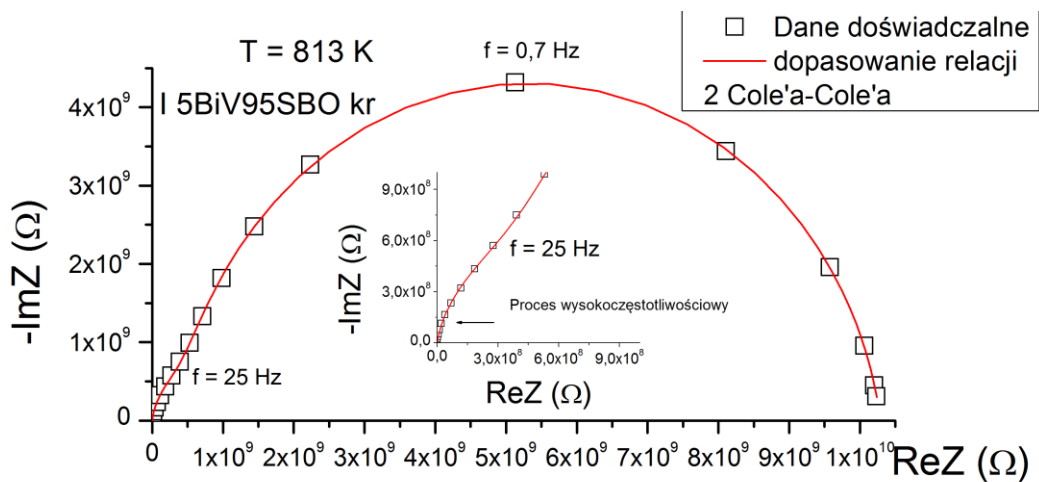
### **9.2.2. Szklą $x(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-(100-x)}\text{SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z tlenków (metoda I) oraz szkło SBO**

#### **9.2.2.1. Analiza mechanizmów przewodzenia**

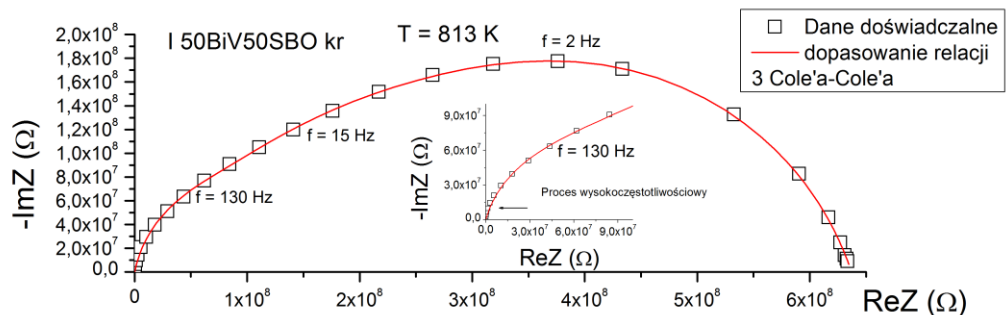
W tej części pracy przedstawione zostały wyniki analizy zespolonej impedancji oraz przewodnictwa stało- i zmiennoprądowego w funkcji częstotliwości i temperatury dla szkła SBO i materiałów wytworzonych z tlenków  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  (metodą I). Rysunek 59 przedstawia przykładowe wykresy Nyquista dla szkła SBO (rysunek 59a), skryształowanej próbki I 5BiV95SBO (rysunek 59b) i próbki I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji (rysunek 59c) w temperaturze 813 K i zakresie częstotliwości od 10 mHz do 7 MHz. Na wykresie dla próbek SBO i I 5BiV95SBO widoczne są dwa nakładające się na siebie półkola, będące wynikiem dwóch procesów relaksacyjnych, a szkło - ceramika I 50BiV50SBO wykazuje trzy procesy relaksacyjne. Podobnie jak dla ceramiki BiV, najlepsze wyniki dopasowania otrzymano dla modelu Cole'a-Cole'a. Linie ciągłe na rysunku 59 przedstawiają wyniki dopasowania sumy dwóch lub trzech równań Cole'a-Cole'a (6) do danych eksperymentalnych (środkie łuków znajdują się w umieszczonych na rysunkach wartościach częstotliwości). Wstawki pokazują w powiększeniu wyniki otrzymane dla wysokich częstotliwości. W temperaturach niższych niż 723 K proces relaksacji jest przesunięty w stronę rejonu niższych częstotliwości i wychodzi poza zakres pomiarowy dla wszystkich trzech próbek, dlatego nie było możliwe satysfakcjonujące dopasowanie.



(a)



(b)

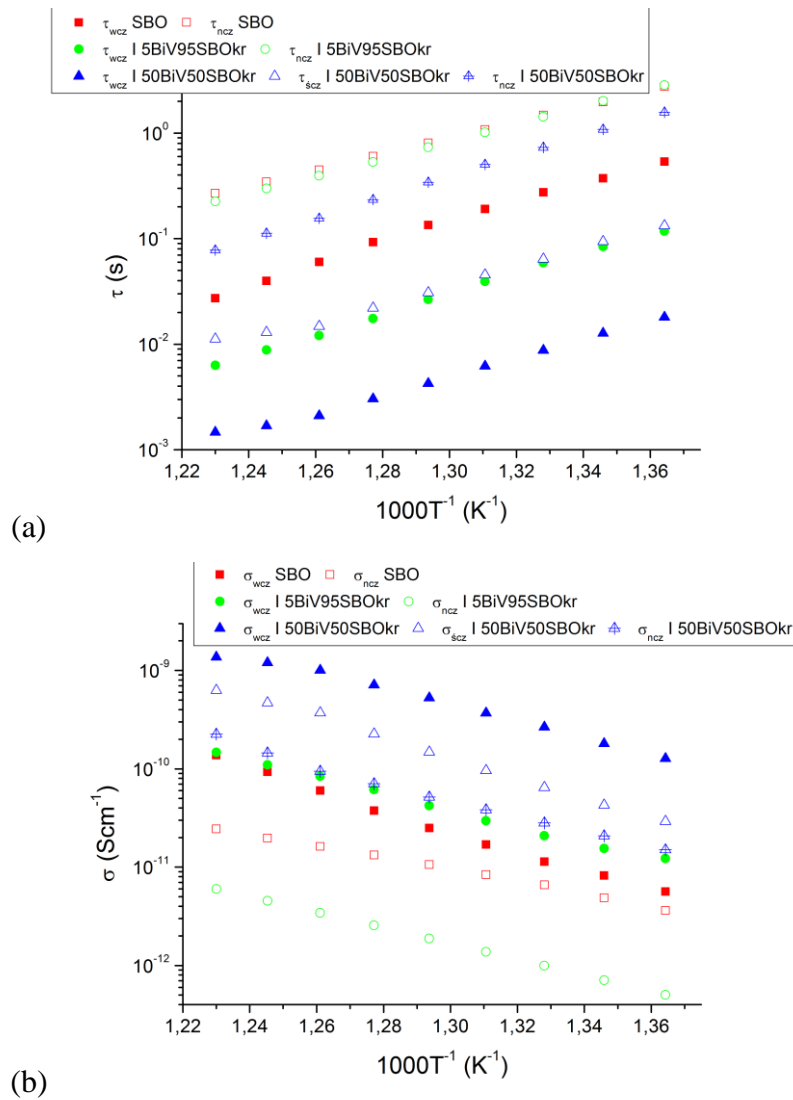


(c)

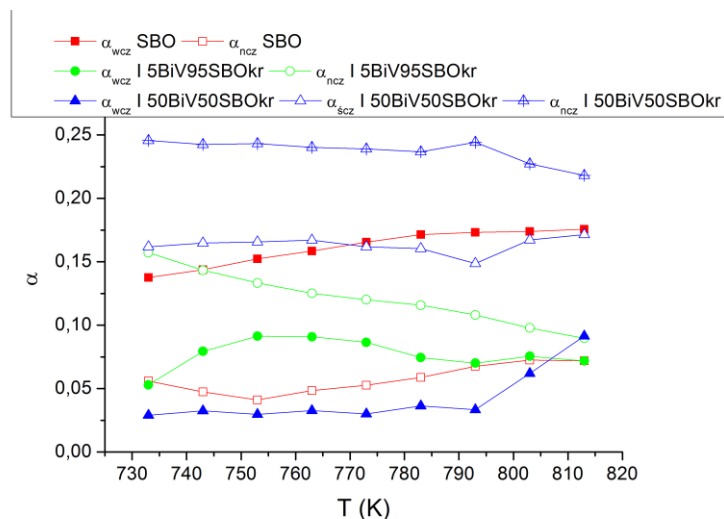
**Rysunek 59.** Składowa urojona impedancji w funkcji składowej rzeczywistej (wykres Nyquista) dla (a) szkła SBO, (b) skryształizowanej próbki I 5BiV95SBO i (c) próbki I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji w temperaturze 813 K i zakresie częstotliwości od 10 mHz do 7 MHz. Czerwone linie ciągłe przedstawiają wynik dopasowania relacji Cole'a-Cole'a.

Temperaturowa zależność czasu relaksacji i przewodności dla szkła SBO (czerwone kwadraty), skryształizowanej próbki I 5BiV95SBO (zielone kółka) oraz próbki I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji (niebieskie trójkąty) zostały pokazane odpowiednio na rysunkach 60a i b. Parametr dyspersji  $\alpha$  w funkcji temperatury dla wszystkich próbek przedstawia rysunek 61, a tabela 5 przedstawia energie aktywacji

procesów przewodzenia oraz parametr  $\tau_0$  wyliczony przy użyciu relacji Arrheniusa (13). Oznaczenia wcz, ścz i ncz odpowiadają procesom zachodzącym w wysokich, pośrednich i niskich częstotliwościach.



Rysunek 60. (a) Czas relaksacji oraz (b) przewodność wyliczone przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla szkła SBO oraz próbek I 5BiV95SBO i I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji.



Rysunek 61. Parametr dyspersji  $\alpha$  wyliczony przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla szkła SBO oraz próbek I 5BiV95SBO i I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.

Tabela 5. Energia aktywacji procesów przewodzenia oraz parametr  $\tau_0$  dla szkła SBO oraz próbek I 5BiV95SBO i I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji.

Skrócona nazwa próbki	Proces przewodzenia	$\tau_0 (T \rightarrow \infty)$ (s)	$E_A(\tau)$ (eV)	$E_A(\sigma)$ (eV)
SBO	wysokoczęstotliwościowy ■	$4,08 \cdot 10^{-14}$	1,91	2,14
	niskoczęstotliwościowy □	$1,35 \cdot 10^{-10}$	1,50	1,28
I 5BiV95SBO po procesie krystalizacji	wysokoczęstotliwościowy ●	$7,53 \cdot 10^{-15}$	1,92	1,72
	niskoczęstotliwościowy ○	$1,69 \cdot 10^{-11}$	1,63	1,66
I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji	wysokoczęstotliwościowy ▲	$4,43 \cdot 10^{-14}$	1,69	1,66
	częstotliwości pośrednie △	$4,04 \cdot 10^{-13}$	1,67	2,11
	niskoczęstotliwościowy ▴	$7,48 \cdot 10^{-14}$	1,94	1,75

Szkoło SBO wykazuje dwa procesy relaksacji, gdzie proces w zakresie wyższych częstotliwości (pełne kwadraty) jest opisany przez wyższe energie aktywacji ( $E_A(\sigma)$  i  $E_A(\tau)$ ) od procesu występującego w niskich częstotliwościach (puste kwadraty). Proces ten również wykazuje niższą wartość parametru  $\tau_0$  i mniej uporządkowaną strukturę

(wyższy parametr dyspersji  $\alpha$ ). Dodanie do szkła SBO 5% mol tlenków bizmutu i wanadu oraz proces krystalizacji powodują lekką zmianę wszystkich parametrów. Skrytalizowana próbka I 5BiV95SBO wykazuje niższą energię aktywacji dla procesu wysokoczęstotliwościowego (pełne kółka) niż szkło SBO oraz odwrotnie dla procesu niskoczęstotliwościowego (puste kółka). Jednak w tej próbce parametr dyspersji  $\alpha$  jest niższy dla procesu szybszego. W próbce I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji proces szybszy (pełne trójkąty) wykazuje niższą energię aktywacji dla procesu przewodzenia. Dodatkowo wykazuje najwęższy rozkład czasu relaksacji (najniższy parametr dyspersji  $\alpha$ ).

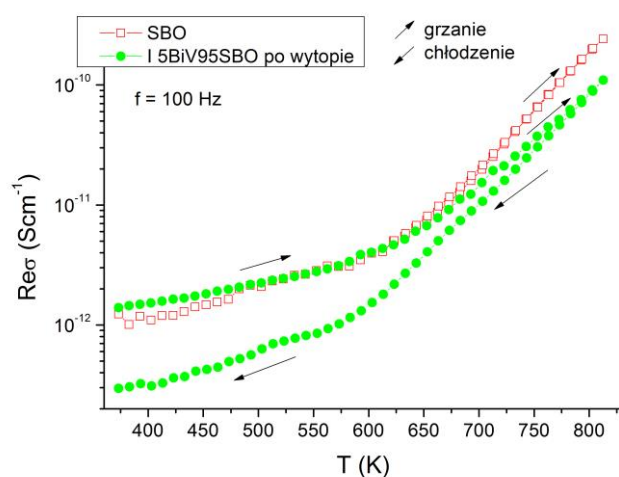
W szkłe SBO dla procesu wysokoczęstotliwościowego parametr dyspersji  $\alpha$  wskazuje na większe nieuporządkowanie, co może sugerować, że proces ten jest spowodowany przewodzeniem ładunku przez matrycę szklaną. Proces niskoczęstotliwościowy, analogicznie jak w ceramice BiV, może być związany z gromadzeniem ładunku przestrzennego, który zazwyczaj jest widoczny w wysokich temperaturach i wykazuje wysokie wartości czasu relaksacji.

Próbka I 5BiV95SBO po procesie krystalizacji zawiera niewielką ilość nanokrystalitów BiV, które charakteryzują się uporządkowaną strukturą. Ilość wykrytej fazy krystalicznej jest na tyle mała, że niemożliwe jest odseparowanie procesu przewodzenia przez krystality od przewodzenia przez otaczającą je matrycę szklaną. Jednakże ich obecność można zauważyć, w obniżeniu wartości parametru dyspersji  $\alpha$  dla procesu wysokoczęstotliwościowego, co wskazuje na zwiększenie uporządkowania struktury próbki. Proces niskoczęstotliwościowy, podobnie jak dla szkła SBO, może być związany z gromadzeniem ładunku przestrzennego.

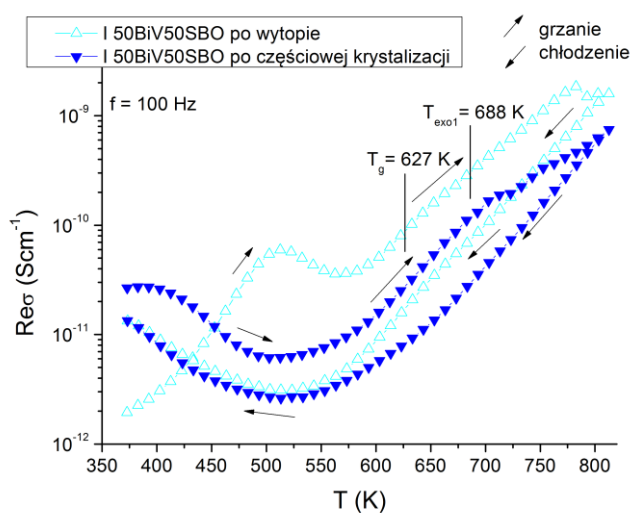
W próbce I 50BiV50SBO po całkowitej krystalizacji parametr dyspersji  $\alpha$  dla procesu wysokoczęstotliwościowego (pełne trójkąty) wskazuje na największe uporządkowanie, dlatego można przypuszczać, że jest on spowodowany przewodzeniem ładunku przez nanokrystality fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ . W takiej sytuacji proces w częstotliwościach pośrednich (puste trójkąty) zachodziłby przez pozostałą matrycę szklaną otaczającą nanokrystality, a proces niskoczęstotliwościowy (przekreślone puste trójkąty) byłby związany z gromadzeniem się ładunku przestrzennego. Wyznaczone energie aktywacji mają wartości mogące odpowiadać hoppingowi jonów.

Rysunek 62a przedstawia składową rzeczywistą przewodności zmiennoprądowej w funkcji temperatury przy częstotliwości 100 Hz (w środkowym punkcie z zakresu) dla szkła SBO i próbki I 5BiV95SBO. Strzałkami zostały odpowiednio oznaczone wyniki

pomiarów otrzymane podczas procesu grzania i chłodzenia. Zachowanie przewodności szkła SBO (otwarte kwadraty) jest takie same podczas pierwszego cyklu grzania — chłodzenia, jak podczas kolejnego pomiaru. Zależność temperaturowa przewodności dla próbki zawierającej 5% mol tlenków bizmutu i wanadu (pełne kółka) jest podobna do tej zaobserwowanej dla szkła boranowo-strontowego aż do temperatury około 630 K. Powyżej tej temperatury przewodność próbki I 5BiV95SBO jest mniejsza. Ponadto po całym cyklu grzania — chłodzenia, przewodność dla próbki I 5BiV95SBO zmalała.



(a)



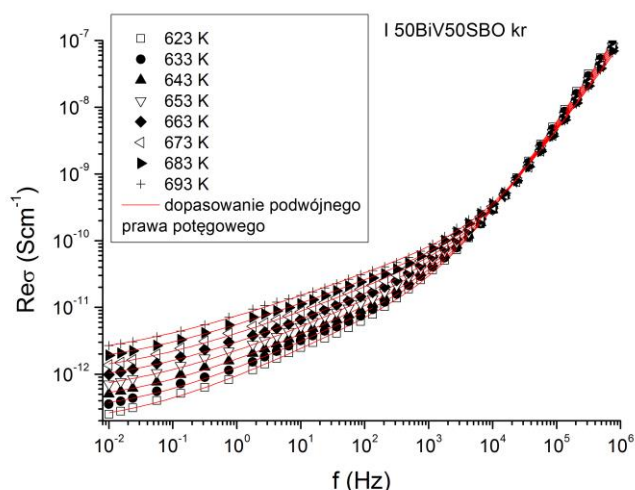
(b)

**Rysunek 62. Temperaturowa zależność składowej rzeczywistej przewodności zmiennoprądowej przy częstotliwości 100 Hz dla (a) szkła SBO i próbki I 5BiV95SBO, (b) dla próbek I 50BiV50SBO bezpośrednio po wytopie i po procesie częściowej oraz całkowitej krystalizacji. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.**

Rysunek 62b przedstawia temperaturową zależność składowej rzeczywistej przewodności przy częstotliwości 100 Hz dla próbek I 50BiV50SBO bezpośrednio po



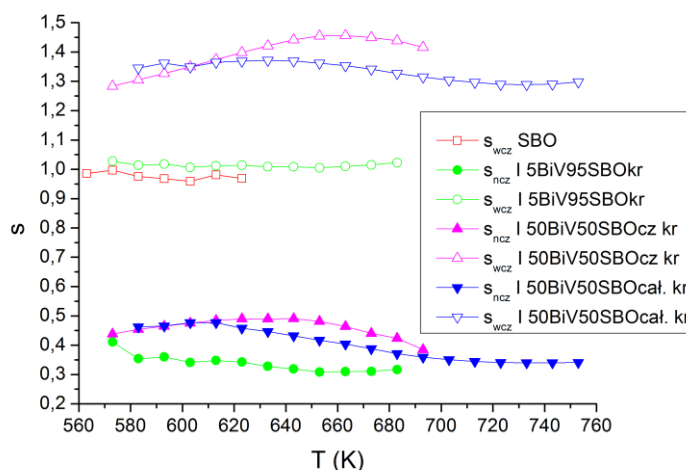
wytopie i po procesie częściowej oraz całkowitej krystalizacji. Próbką zawierającą 50% mol tlenków bizmutu i wanadu bezpośrednio po wytopie (otwarte trójkąty) wykazuje wyższą przewodność w porównaniu do szkła SBO. Podczas pierwszego grzania przewodność próbki I 50BiV50SBO po wytopie wykazuje maksimum poniżej  $T_g$ , którego pochodzenie nie jest znane. W zakresie wysokich temperatur (powyżej 473 K) materiał ten wykazuje wyższą przewodność podczas pierwszego grzania niż podczas pierwszego chłodzenia. Szkło-ceramika I 50BiV50SBO częściowo skryształizowana (pełne odwrócone trójkąty) powyżej temperatury 693 K (temperatury procesu krystalizacji) wykazuje zmiany związane z procesem dalszej krystalizacji. Po całkowitym cyklu cieplnym próbka ta będzie określana jako *całkowicie skryształizowana*, ale należy to traktować wyłącznie jako nazwę — gdyż zawiera ona jeszcze fazę amorficzną. W całym zbadanym zakresie temperaturowym próbki I 50BiV50SBO po wytopie, po procesie częściowej i całkowitej krystalizacji wykazują wyższą przewodność od szkła SBO i próbki I 5BiV95SBO.



**Rysunek 63. Składowa rzeczywista przewodności w funkcji częstotliwości dla kilku temperatur dla próbki I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji. Czerwone linie ciągłe na rysunku przedstawiają wyniki dopasowania podwójnego prawa potęgowego.**

Składowa rzeczywista przewodności zmiennoprądowej w funkcji częstotliwości dla próbki I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji jest przedstawiona na rysunku 63. Podobne zachowanie zostało zaobserwowane dla szkła SBO oraz próbek I 5BiV95SBO i I 50BiV50SBO po procesie częściowej krystalizacji. W temperaturach, w których nie zaobserwowano procesów relaksacji, widma przewodności dla tych materiałów, analogicznie jak dla ceramiki BiV, wykazały dobrą zgodność z podwójnym

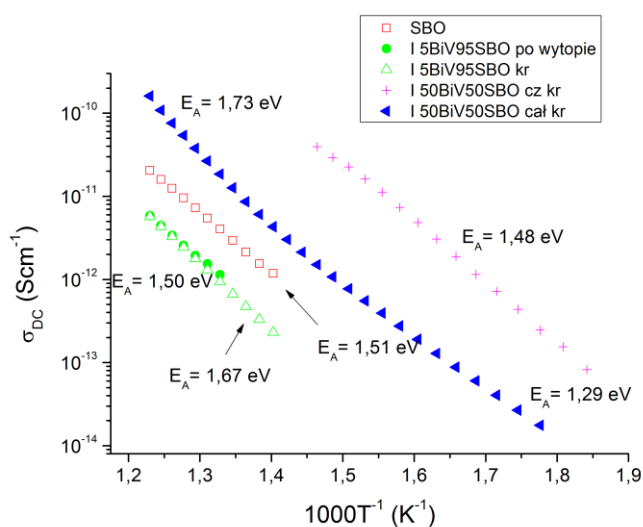
prawem potęgowym (9). Linie ciągłe na rysunku 63 pokazują wyniki dopasowania równania (9) do danych eksperymentalnych.



**Rysunek 64. Zależność temperaturowa dla wykładnika dyspersji  $s$  wyznaczonego przez dopasowanie podwójnego prawa potęgowego dla szkła SBO, skryształizowanej próbki I 5BiV95SBO oraz próbek I 50BiV50SBO po procesie częściowej i całkowitej krystalizacji. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.**

Temperaturowa zależność wykładników dyspersji  $s_{wcz}$  i  $s_{ncz}$  została pokazana na rysunku 64. Oznaczenia wcz i ncz odpowiadają dyspersji wysoko- i niskoczęstotliwościowej. Można zauważyć, że parametr dyspersji  $s$  podzielony jest na trzy grupy w zależności od zakresu częstotliwości dyspersji oraz od zawartości tlenków bizmutu i wanadu. Dla wszystkich szkło-ceramik parametr  $s$  dla dyspersji niskoczęstotliwościowych waha się w okolicy wartości 0,4. Dla dyspersji wysokoczęstotliwościowych, dla szkła SBO i skryształizowanej próbki I 5BiV95SBO, parametr  $s$  ma wartości bliskie 1, a dla próbek I 50BiV50SBO po częściowej i całkowitej krystalizacji ma wartości około 1,3. Wiadomo, że jeśli  $s$  wynosi 1, to dyspersja opisuje straty dielektryczne praktycznie niezależne od częstotliwości. K. L. Ngai i in. [128] stwierdzili, że zaobserwowanie zachowania NCL dla wysokich częstotliwości jest możliwe, gdy prawdopodobieństwo przeskoku ruchliwych jonów między sąsiadującymi pustymi miejscami jest niewielkie. Taka sytuacja mogłaby zachodzić w szkłe SBO i skryształizowanej próbce I 5BiV95SBO. Dla próbek I 50BiV50SBO po częściowej i całkowitej krystalizacji dwie dyspersje mogą być związane z procesem przewodzenia przez dwa obszary: nanokrystality  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  i otaczającą je matrycę szklaną.

Przewodność stałoprądowa w funkcji odwrotności temperatury dla próbek została przedstawiona na rysunku 65. Można zauważyć, że próbki zawierające 5% mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  bezpośrednio po wytopie (pełne kółka) oraz po procesie krystalizacji (puste trójkąty) wykazują najniższą przewodność stałoprądową. Próbka I 50BiV50SBO po procesie częściowej krystalizacji (krzyżyki) pokazuje znacząco wyższą przewodność stałoprądową od szkła SBO (puste kwadraty). Dalszy proces krystalizacji dla tej próbki zmniejsza jej przewodność stałoprądową (pełne trójkąty). Rysunek 65 pokazuje również wartości energii aktywacji dla procesów przewodzenia stałoprądowego występujących w rejonie wysokich temperatur, wyznaczone przy użyciu relacji Arrheniusa (13).



**Rysunek 65. Przewodność stałoprądowa w funkcji  $1000/T$  i energii aktywacji dla szkła SBO oraz próbek wytworzonych z tlenków bizmutu i wanadu.**

Można zauważyć, że proces przewodzenia stałoprądowego dla szkła SBO wykazuje prawie taką samą energię aktywacji, co dla próbki I 5BiV95SBO po wytopie. Próbka I 5BiV95SBO po procesie krystalizacji wykazuje znacząco wyższą energię aktywacji potwierdzającą, że zaszły zmiany w mechanizmie przewodzenia. Energia aktywacji procesu przewodzenia dla szkła SBO, próbek I 5BiV95SBO po wytopie i po procesie krystalizacji ma wartości wskazujące na jonowy mechanizm przewodzenia. Prawdopodobnie w materiałach tych proces przewodzenia jest wywołany przez występujące w nich wakanse tlenowe.

Szklą tlenkowe bogate w jony wanadu wykazują przewodność elektronową opisywaną mechanizmem hoppingu małych polaronów [12, 129, 130]. Polaron to quasi-cząstka, która składa się z elektronu i towarzyszącego mu odkształcenia sieci szkła. Jeśli nośnik ładunku ma małą ruchliwość to jego lokalizacja następuje tylko w otoczeniu kilku

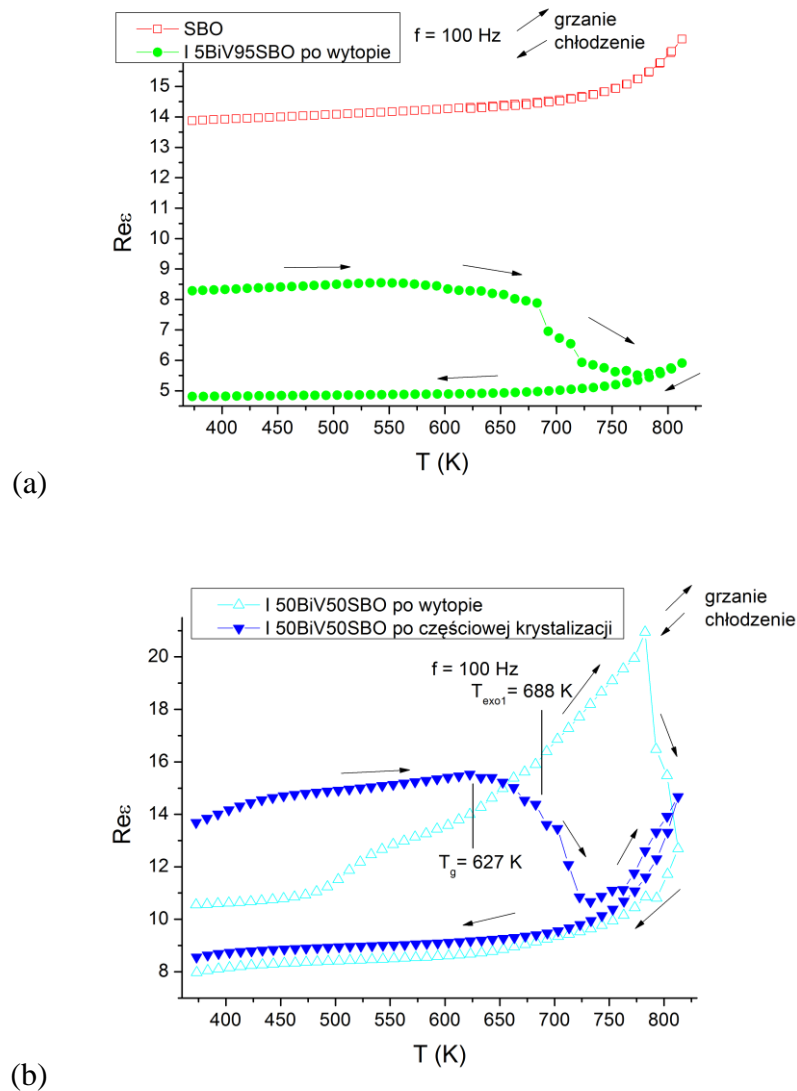
atomów, które z powodu jego obecności przemieszczają się z położenia równowagowego. To prowadzi do powstawania odkształceń, a przesunięte atomy tworzą studnię potencjału. Efektem tego może być przejście nośnika w stan związany, przez co staje się on samospułakowany, a jego energia dodatkowo się obniża. Taki zdeformowany mikroobszar wraz ze stabilizującym go, zlokalizowanym w nim elektronem, tworzy quasi-cząstkę zwaną polaronem, którego poziom energetyczny jest niższy niż elektronu w idealnej sztywnej sieci [131].

Prawdopodobnie w próbce I 50BiV50SBO po wytopie (rysunek 62b), oprócz hoppingu jonów między wakansami tlenu, może występować drugi mechanizm przewodzenia spowodowany hoppingiem polaronów między jonami wanadu na dwóch różnych stopniach utlenienia ( $V^{4+}$  i  $V^{5+}$ ). Faza krystaliczna  $Bi_2VO_{5,5}$  również zawiera jony wanadu w dwóch stanach walencyjnych i wykazuje stosunkowo wysokie przewodnictwo jonowe dla struktury  $\beta$  w wysokich temperaturach ( $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  w 773 K) z energią aktywacji 1,27 eV (rysunek 49). Obie próbki I 50BiV50SBO po procesie częściowej i całkowitej krystalizacji (rysunek 65) wykazują znacząco niższą przewodność stałoprądową i wyższą energię aktywacji od ceramiki  $Bi_2VO_{5,5}$ . Ich energia aktywacji opisująca proces przewodzenia stałoprądowego jest bliska tej dla szkła SBO. Mechanizm przewodzenia stałoprądowego w próbkach I 50BiV50SBO częściowo i całkowicie skryształizowanych może być mieszany elektronowo-jonowy. Jednak w wyższych temperaturach dominujący zaczyna być mechanizm jonowy.

Proces krystalizacji próbek powoduje zubożenie matrycy szklanej w jony wanadu oraz utworzenie fazy krystalicznej  $Bi_2VO_{5,5}$ . Mniejsza koncentracja pozostałych jonów wanadu w matrycy szklanej powoduje spadek przewodności szkła (rysunki 62a i b). Jednakże wysoka energia aktywacji może świadczyć o tym, że nie faza BiV, a matryca szklana determinuje w tych materiałach całkowitą przewodność stałoprądową. Możliwym tłumaczeniem takiej sytuacji jest pozostanie pewnej części jonów bizmutu i wanadu w matrycy szklanej. Nawet po procesie krystalizacji jony te nadal odgrywają rolę tlenków szkłotwórczych.

### 9.2.2.2. Przenikalność dielektryczna

W tej części pracy omówiona została analiza zachowania składowej rzeczywistej oraz zespolonej przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury i częstotliwości dla szkła SBO oraz próbek wytworzonych z tlenków bizmutu i wanadu, czyli metodą I.



**Rysunek 66. Temperaturowa zależność dla składowej rzeczywistej przenikalności dielektrycznej przy częstotliwości 100 Hz dla (a) szkła SBO i próbki I 5BiV95SBO oraz (b) próbki I 50BiV50SBO bezpośrednio po wytopie, po procesie częściowej i całkowitej krystalizacji. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.**

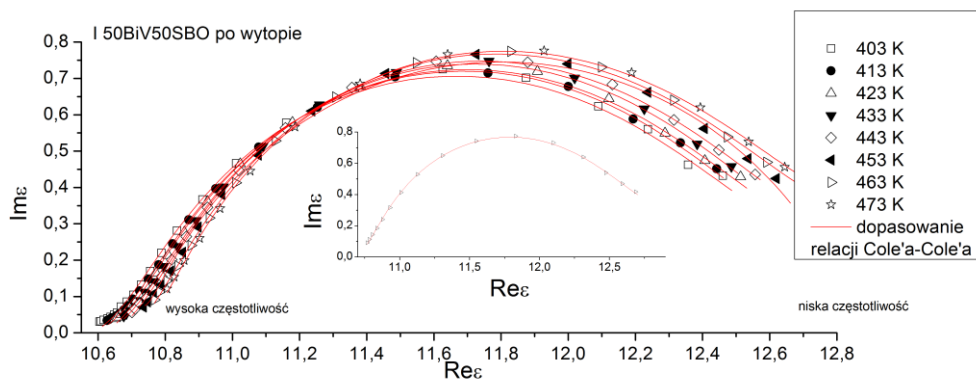
Rysunek 66a przedstawia temperaturową zależność części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej przy częstotliwości 100 Hz dla szkła SBO i szkła I 5BiV95SBO podczas procesu grzania oraz chłodzenia. Można zauważyć, że szkło SBO (puste kwadraty) wykazuje dosyć wysoką wartość składowej rzeczywistej  $\epsilon$  (około 14),

która nieznacznie rośnie wraz z temperaturą. Próbka I 5BiV95SBO (pełne kółka) wykazuje niższą przenikalność ( $Re\epsilon$ ) od szkła SBO. Poniżej temperatury około 630 K, przenikalność ( $Re\epsilon$ ) wynosi około 8 i podczas pierwszego grzania powyżej temperatury 630 K maleje do około 5.

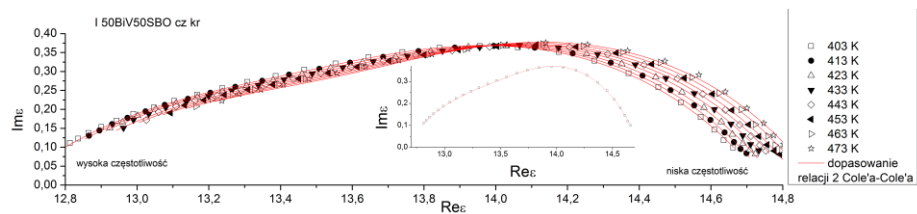
Rysunek 66b przedstawia część rzeczywistą przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury, przy częstotliwości 100 Hz dla próbki I 50BiV50SBO bezpośrednio po wytopie, po procesie częściowej i całkowitej krystalizacji. Próbka I 50BiV50SBO po wytopie (puste trójkąty) wykazuje niższą wartość składowej rzeczywistej  $\epsilon$  niż szkło SBO (około 10,5) dla zakresu niskich temperatur. Podczas pierwszego grzania przenikalność ( $Re\epsilon$ ) tej próbki rośnie wraz ze wzrostem temperatury do około 21 i powyżej temperatury 783 K maleje do około 9. Próbka I 50BiV50SBO po procesie częściowej krystalizacji (pełne odwrócone trójkąty) wykazuje wartość składowej rzeczywistej  $\epsilon$  podobną do szkła SBO, około 14, dla niskich temperatur. Przenikalność ( $Re\epsilon$ ) tej szkło-ceramiki maleje powyżej temperatury 693 K i osiąga minimum, a powyżej 723 K zaczyna ponownie rosnąć. Krzywa przenikalności ( $Re\epsilon$ ) dla chłodzenia pokazuje zachowanie próbki I 50BiVV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji. Widać, że maleje ona wraz ze spadkiem temperatury.

Składowa rzeczywista przenikalności dielektrycznej dla wszystkich próbek, nawet dla szkła SBO jest raczej wysoka. Proces krystalizacji próbek zawierających tlenek bizmutu i wanadu powoduje spadek przenikalności ( $Re\epsilon$ ). Nie jest to zgodne z oczekiwaniami, że składowa rzeczywista  $\epsilon$  materiałów zawierających znaczącą ilość fazy ferroelektrycznej  $Bi_2VO_{5,5}$  będzie znacząco wyższa.

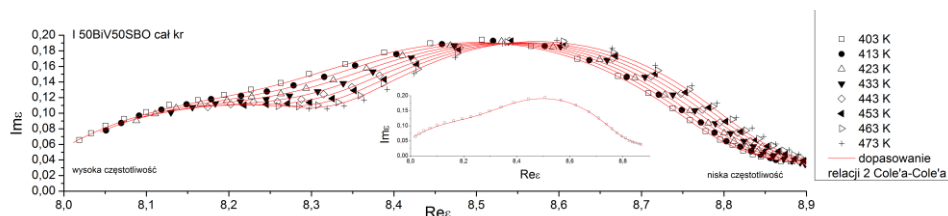
Wykresy Cole'a-Cole'a, czyli zależność składowej urojonej przenikalności dielektrycznej od rzeczywistej zostały przedstawione dla próbek I 50BiV50SBO po wytopie (rysunek 67a), po procesie częściowej krystalizacji (rysunek 67b) i po procesie całkowitej krystalizacji (rysunek 67c). Można zauważyć, że procesy polaryzacji dielektrycznej (jeden, dwa lub trzy) są widoczne w różnym zakresie temperatur między 403 K, a 473–543 K we wszystkich trzech próbkach. Szkła SBO i I 5BiV95SBO nie wykazywały żadnych charakterystycznych półkoli na wykresach Cole'a-Cole'a. Przesunięcie z temperaturą sugeruje, że zaobserwowane procesy polaryzacji dielektrycznej są aktywowane termicznie. Poszczególne procesy relaksacyjne zostały dopasowane relaksacją Cole'a-Cole'a (3). Czerwone linie na rysunku 67 przedstawiają otrzymane wyniki dopasowania równań do danych eksperymentalnych, a na wstawkach zostały pokazane wyniki dla przykładowej temperatury.



(a)

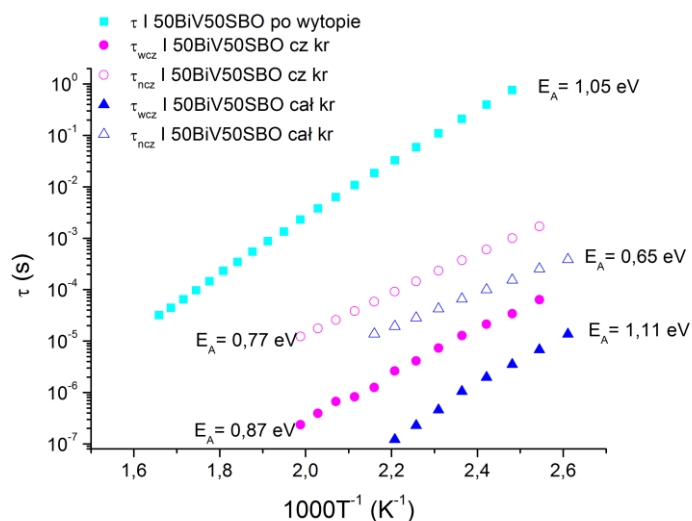


(b)



(c)

**Rysunek 67. Wykresy Cole'a-Cole'a dla próbek I 50BiV50SBO (a) po wytopie, (b) po procesie częściowej i (c) całkowitej krystalizacji. Czerwone linie ciągłe na rysunku przedstawiają wyniki dopasowania relacji Cole'a-Cole'a.**



**Rysunek 68. Zależność temperaturowa dla czasu relaksacji procesów polaryzacji dielektrycznej dla próbek I 50BiV50SBO po wytopie, po procesie częściowej i całkowitej krystalizacji.**

Rysunek 68 przedstawia czas relaksacji poszczególnych procesów w funkcji odwrotności temperatury dla próbek I 50BiV50SBO po wytopie oraz po procesie

częściowej i całkowitej krystalizacji. Energie aktywacji dla procesów relaksacji wyznaczono przy użyciu relacji Arrheniusa (4). Oznaczenia wcz i ncz odpowiadają procesom zachodzącym w wysokich i niskich częstotliwościach. Próbka I 50BiV50SBO po wytopie (pełne kwadraty) pokazuje jeden wyraźny proces relaksacji. Po procesie częściowej krystalizacji próbka pokazuje znacząco inne zachowanie. Jej zespolona przenikalność dielektryczna składa się z dwóch procesów relaksacji, gdzie szybszy proces (który występuje w rejonie wyższych częstotliwości — pełne kółka) wykazuje wyższą energię aktywacji niż wolniejszy proces (niskie częstotliwości — puste kółka). Dalszy proces krystalizacji skutkuje w zmianie energii aktywacji dwóch zaobserwowanych procesów i pojawieniu się początku trzeciego. Wartości energii aktywacji procesów relaksacji w analizowanych materiałach mają wartość fizyczną sensowną dla obu procesów hoppingu — zarówno polaronów, jak i jonów.

Można przypuszczać, że zaobserwowany proces relaksacji w próbce bezpośrednio po wytopie jest związany z procesem przewodzenia przez matrycę szkła. W próbkach po procesach częściowej i całkowitej krystalizacji, dwie relaksacje są prawdopodobnie związane z procesami przewodzenia przez dwa rejony: nanokrystaliny  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  oraz matrycę szkła otaczającą nanokrystaliny.

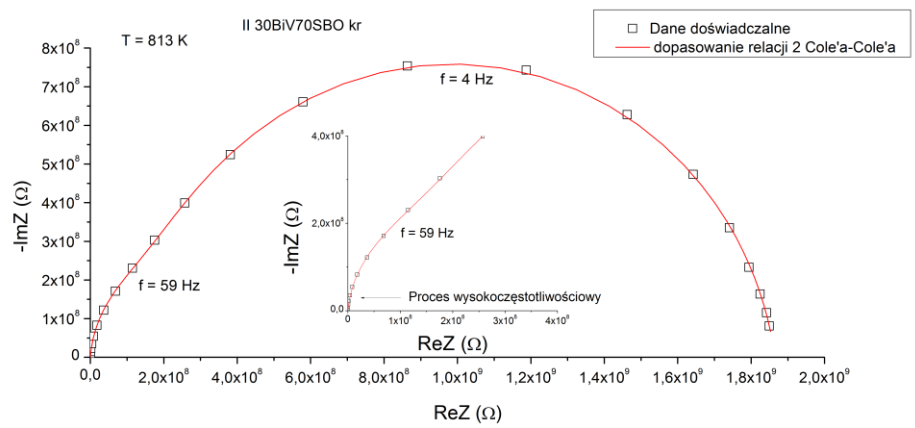
Szkło SBO oraz szkła i szkło-ceramiki wytworzone z tlenków bizmutu i wanadu nie wykazały mierzalnych efektów nieliniowych.

### **9.2.3. Szklą $x\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}-(100-x)\text{SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z ceramiki (metoda II)**

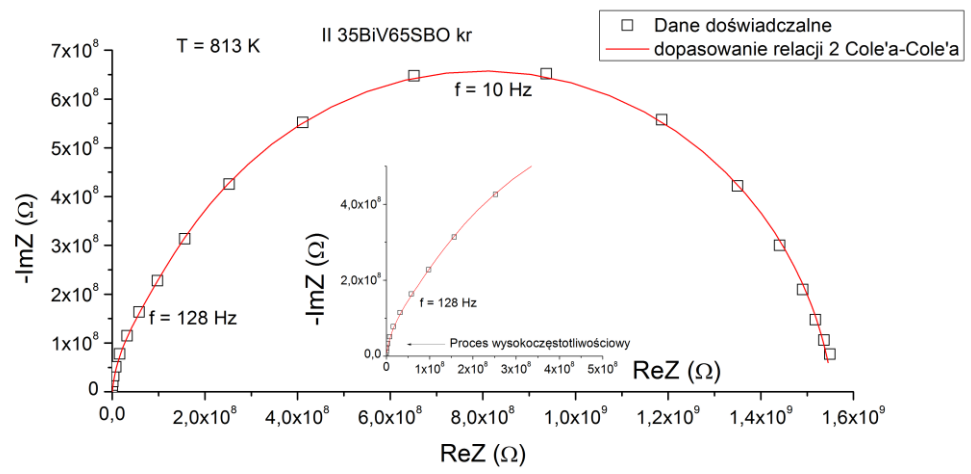
#### **9.2.3.1. Analiza mechanizmów przewodzenia**

Poniżej umieszczono wyniki badań zespolonej impedancji oraz przewodności stała i zmiennoprądowej dla materiałów wytworzonych z ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  (metodą II). Przykładowe widma impedancyjne zostały przedstawione dla szkło-ceramik II 30BiV70SBO (rysunek 69a), II 35BiV65SBO (rysunek 69b), II 40BiV60SBO (rysunek 69c), II 45BiV55SBO (rysunek 69d) oraz II 50BiV50SBO (rysunek 69e).

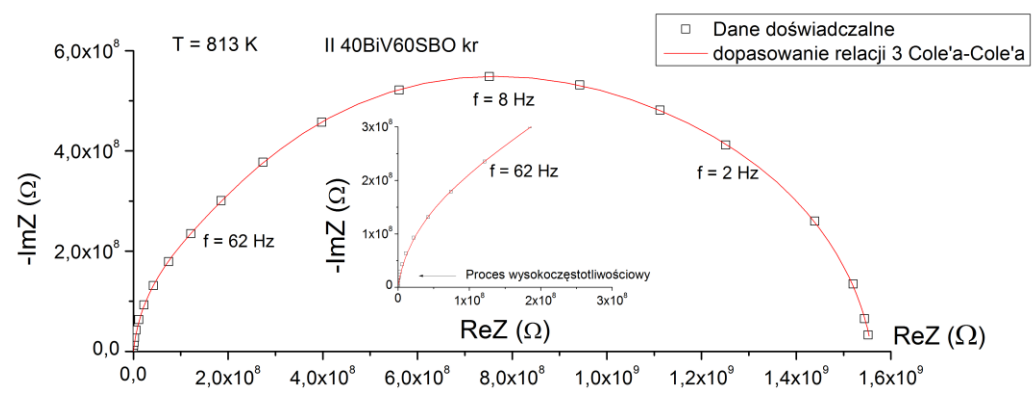




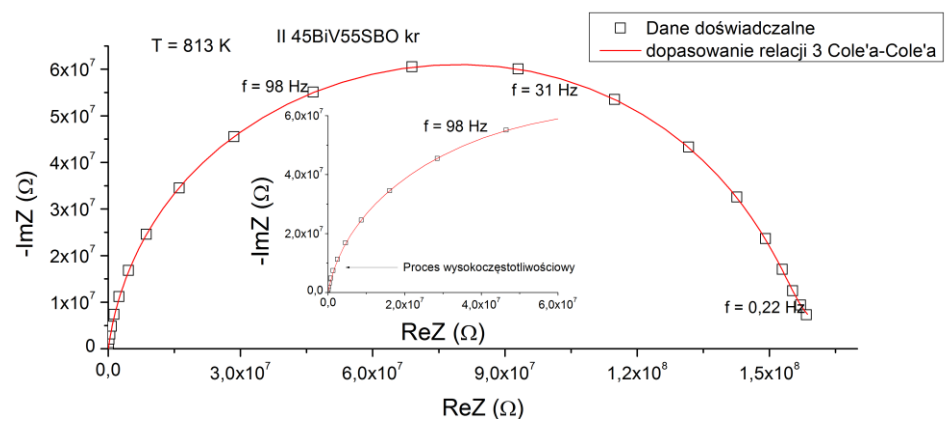
(a)



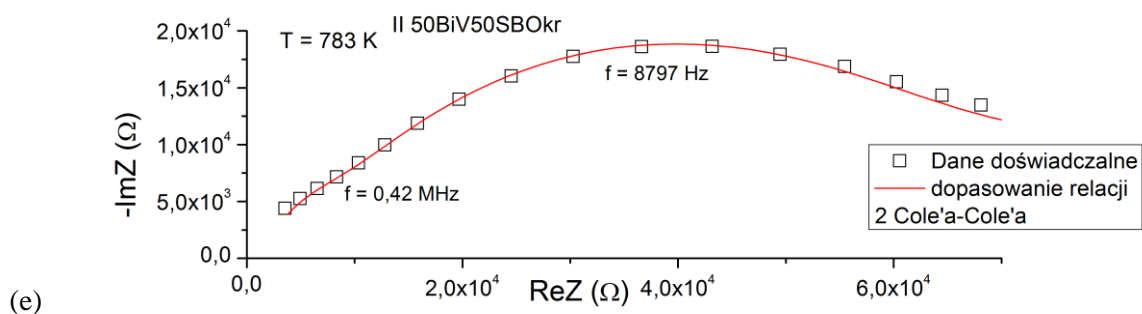
(b)



(c)



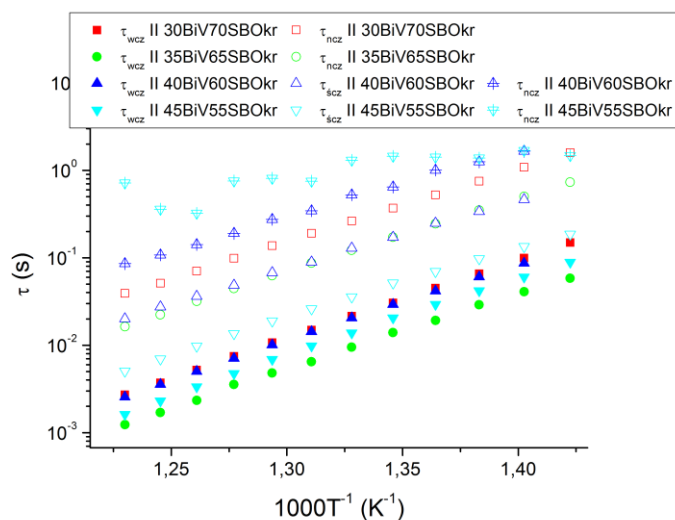
(d)



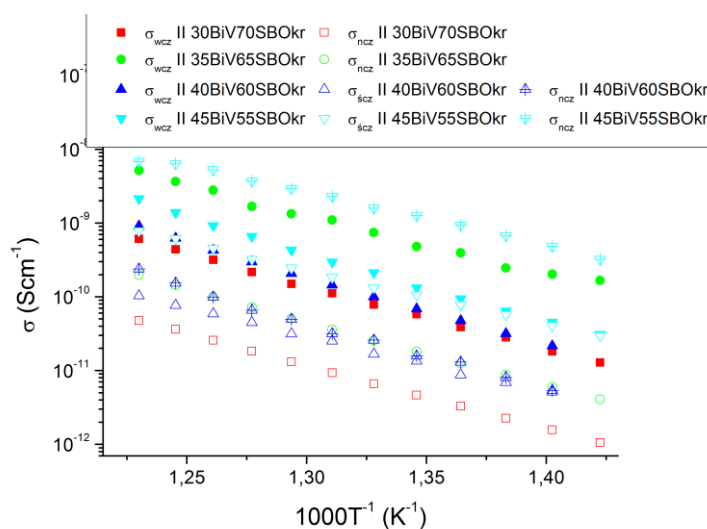
**Rysunek 69. Wykresy Nyquista dla szkło-ceramik (a) II 30BiV70SBO, (b) II 35BiV65SBO, (c) II 40BiV60SBO, (d) II 45BiV55SBO w temperaturze 813 K oraz (e) II 50BiV50SBO w temperaturze 783 K, w zakresie częstotliwości 0,1 Hz—1 MHz. Czerwone linie ciągle przedstawiają wyniki dopasowania relacji Cole'a-Cole'a.**

Można zauważyć, że wykresy Nyquista dla wszystkich próbek składają się z dwóch (zawartość BiV  $\leq$  35% mol) lub trzech (zawartość BiV  $\geq$  40% mol) nakładających się na siebie łuków, które są spowodowane procesami relaksacyjnymi. Podobnie jak poprzednio, czerwone linie ciągłe na rysunku 69 przedstawiają wyniki dopasowania relaksacji Cole'a-Cole'a (6) do danych eksperymentalnych. Na wykresach umieszczono wartości częstotliwości opisujące środki widocznych łuków. Wstawki pokazują wyniki otrzymane dla wysokich częstotliwości w powiększeniu. Jeden proces, występujący w rejonie najwyższych częstotliwości, wykazywał charakter praktycznie Debye'owski we wszystkich próbkach. Dla skryształizowanej próbki II 50BiV50SBO trzeciego procesu w rejonie najniższych częstotliwości, nie udało się satysfakcjonująco dopasować za pomocą żadnego modelu.

Czas relaksacji i przewodność w funkcji odwrotności temperatury, dla szkło-ceramik II 30BiV70SBO (kwadraty), II 35BiV65SBO (kółka), II 40BiV60SBO (trójkąty) i II 45BiV55SBO (odwrócone trójkąty), zostały pokazane na rysunkach 70a i b. Rysunek 71 pokazuje te same zależności dla skryształizowanej próbki II 50BiV50SBO (krzyżyki). Dla wszystkich materiałów temperaturową zależność parametru dyspersji  $\alpha$  umieszczono na rysunku 72, a energie aktywacji procesów przewodzenia oraz parametr  $\tau_0$  wyliczone przy użyciu równań Arrheniusa (4) i (13), zestawiono w tabeli 6. Oznaczenia wcz,  $\acute{s}$ cz i ncz odpowiadają procesom zachodzącym w wysokich, pośrednich i niskich częstotliwościach.



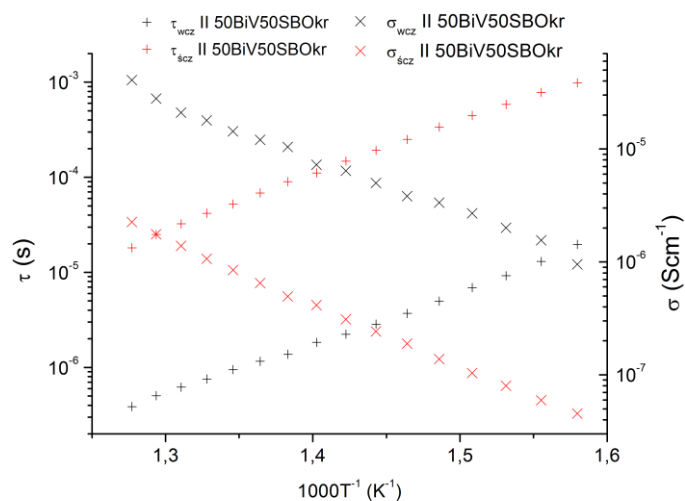
(a)



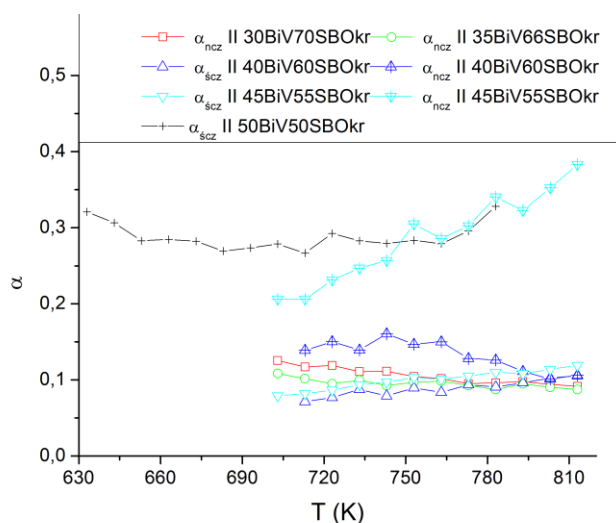
(b)

Rysunek 70. (a) Czas relaksacji oraz (b) przewodność wyliczone przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla szkło-ceramik II 30BiV60SBO, II 35BiV65SBO, II 40BiV60SBO i II 45BiV55SBO.

Energie aktywacji procesów przewodzenia próbek zawierających do 45% mol BiV zawierają się głównie w przedziale od 1,5 do 2 eV. Procesy dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO są opisane przez znacząco niższe energie aktywacji (bliskie 1 eV) od pozostałych materiałów. We wszystkich materiałach parametr dyspersji  $\alpha$  dla procesu występującego w wysokich częstotliwościach wynosi praktycznie 0. Pozostałe procesy w częstotliwościach pośrednich i niskich wykazują wyższe wartości parametru dyspersji  $\alpha$ .



**Rysunek 71. Czas relaksacji oraz przewodność wyliczone przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO.**



**Rysunek 72. Parametr dyspersji  $\alpha$  wyliczony przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla wszystkich próbek wytworzonych z ceramiki BiV. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.**

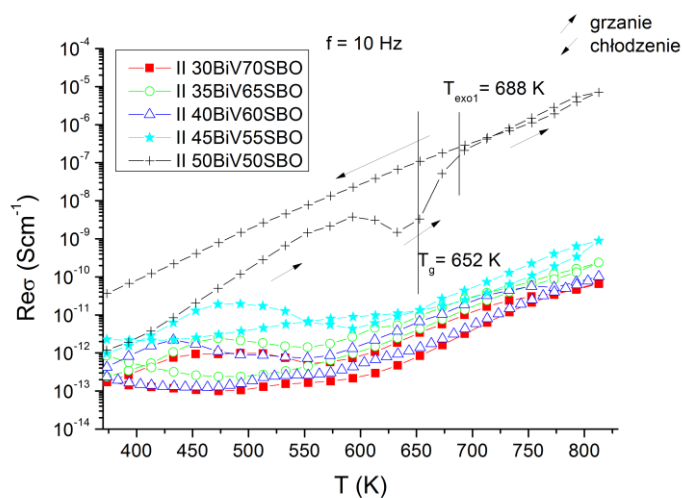
Podsumowując, najszybszy proces występujący w wysokich częstotliwościach, dla wszystkich szkło-ceramik, wykazuje charakter relaksacji praktycznie Debye'owski. Może być on spowodowany procesem przewodzenia ładunku przez najbardziej uporządkowaną strukturę — nanokrystaliny fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Proces w niskich częstotliwościach dla próbek zawierających nie więcej niż 35% mol BiV oraz w pośrednich częstotliwościach, widoczny w próbkach zawierających co najmniej 40% mol BiV, może zachodzić przez pozostałą matrycę szklaną otaczającą nanokrystaliny. Proces trzeci, występujący w najniższych częstotliwościach, który pojawił się w szkło-ceramikach II 40BiV60SBO,

II 45BiV55SBO oraz II 50BiV50SBO może być związany z gromadzeniem ładunku przestrzennego. Stosunkowo wysoka energia aktywacji i wysoka temperatura występowania procesu, dla próbek zawierających do 45% mol BiV, sugeruje hopping jonów.

**Tabela 6. Energia aktywacji procesów przewodzenia oraz parametr  $\tau_0$  dla wszystkich próbek wytworzonych z ceramiki BiV.**

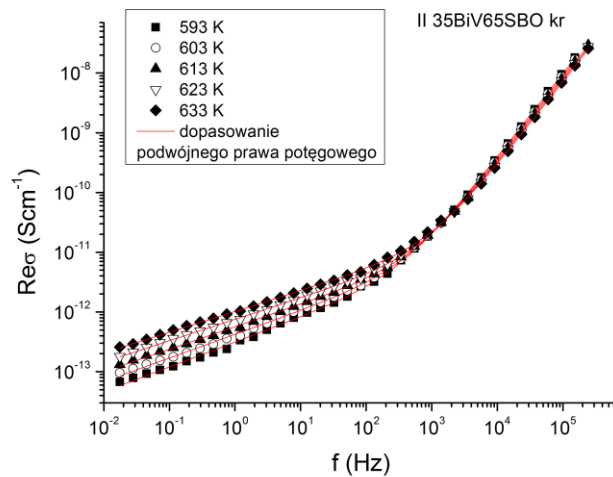
Skrócona nazwa próbki	Proces przewodzenia	$\tau_0 (T \rightarrow \infty)$ (s)	$E_A(\tau)$ (eV)	$E_A(\sigma)$ (eV)
II 30BiV70SBO kr	wysokoczęstotliwościowy ■	$2,12 \cdot 10^{-14}$	1,79	1,79
	niskoczęstotliwościowy □	$1,92 \cdot 10^{-12}$	1,66	1,77
II 35BiV65SBO kr	wysokoczęstotliwościowy ●	$2,28 \cdot 10^{-14}$	1,73	1,64
	niskoczęstotliwościowy ○	$5,12 \cdot 10^{-13}$	1,69	1,79
II 40BiV60SBO kr	wysokoczęstotliwościowy ▲	$2,31 \cdot 10^{-14}$	1,78	1,92
	częstotliwości pośrednie △	$2,69 \cdot 10^{-12}$	1,59	1,58
	niskoczęstotliwościowy ▴	$1,91 \cdot 10^{-11}$	1,56	1,90
II 45BiV55SBO kr	wysokoczęstotliwościowy ▼	$1,44 \cdot 10^{-14}$	1,79	1,95
	częstotliwości pośrednie ▽	$5,17 \cdot 10^{-13}$	1,62	1,53
	niskoczęstotliwościowy ▾	$4,87 \cdot 10^{-5}$	0,64	1,46
II 50BiV50SBO kr	wysokoczęstotliwościowy + x	$4,49 \cdot 10^{-14}$	1,08	1,04
	częstotliwości pośrednie + x	$1,11 \cdot 10^{-12}$	1,13	1,17

Szkló-ceramika II 50BiV50SBO wykazała duży wzrost przewodności oraz spadek energii aktywacji obu procesów relaksacji w wysokich i pośrednich częstotliwościach w stosunku do reszty zbadanych próbek. Ta zmiana może być spowodowana wzrostem ilości wykrywanej fazy BiV, widocznym również na XRD oraz pojawieniem się dodatkowego mechanizmu przewodzenia — hoppingu polaronów występującego w zakresie niższych temperatur (zarówno w matrycy szklanej jak i ceramice BiV).

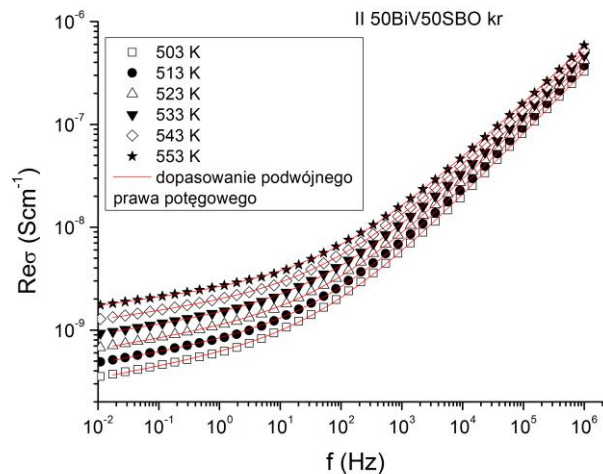


**Rysunek 73. Zależność temperaturowa składowej rzeczywistej przewodności zmiennoprądowej przy częstotliwości 10 Hz dla wszystkich próbek wytworzonych z ceramiki BiV. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.**

Temperaturowa zależność części rzeczywistej przewodności zmiennoprądowej, przy częstotliwości 10 Hz, dla materiałów wytworzonych z ceramiki BiV, bezpośrednio po wytopie i po procesie krystalizacji, została przedstawiona na rysunku 73. Strzałkami odpowiednio oznaczono wyniki pomiarów otrzymane podczas procesu grzania i chłodzenia. Można zauważyć, że przebieg przewodności podczas pierwszego cyklu grzania — chłodzenia dla próbek zawierających do 45% mol BiV jest podobny. Przewodność dla tych próbek po wytopie podczas pierwszego grzania wykazuje maksimum poniżej  $T_g$ , którego pochodzenie nie jest znane. Dla próbek zawierających do 40% mol BiV proces krystalizacji powoduje obniżenie przewodności w niemal całym zakresie badanych temperatur. Próbka II 45BiV55SBO (gwiazdki) po wytopie i po procesie krystalizacji wykazuje wyższą przewodność od pozostałych próbek o mniejszej zawartości BiV. Próbka II 50BiV50SBO po wytopie (krzyżyki) podczas pierwszego cyklu grzania — chłodzenia wykazuje znacząco inny przebieg krzywej przewodności od pozostałych materiałów. Podczas pierwszego grzania materiał ten, w okolicy temperatury  $T_g$  wykazuje minimum, a powyżej  $T_{exo1}$  wykazuje liniowy wzrost. Próbka ta po krystalizacji (krzywa chłodzenia) wykazuje wartości przewodności wyższe niż po wytopie (podczas pierwszego grzania). Dodatkowo próbka wykazuje przewodność znacząco wyższą w stosunku do pozostałych próbek.



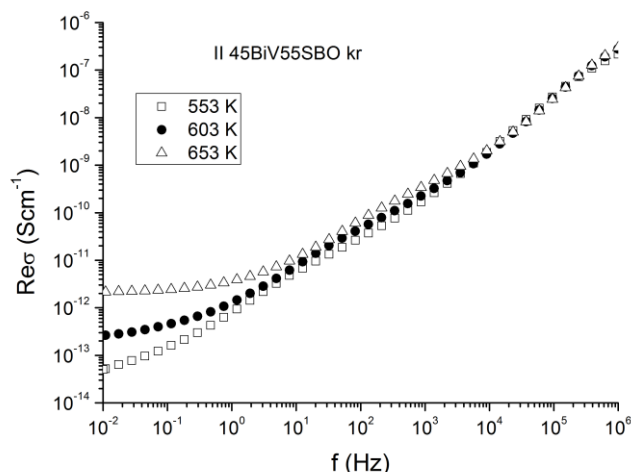
(a)



(b)

**Rysunek 74. Składowa rzeczywista przewodności w funkcji częstotliwości dla kilku temperatur dla szkło-ceramik (a) II 35BiV65SBO oraz (b) II 50BiV50SBO. Czerwone linie ciągłe na rysunku przedstawiają wyniki dopasowania podwójnego prawa potęgowego.**

Na rysunkach 74a, 74b i 75 przedstawiono przewodność zmiennoprądową odpowiednio dla szkło-ceramik II 35BiV65SBO, II 50BiV50SBO oraz II 45BiV55SBO. Próbkę zawierającą łącznie do 40% mol oraz 50% mol BiV wykazały dobrą zgodność z podwójnym prawem potęgowym (9), podobnie jak materiały opisane wcześniej (podrozdziały 9.2.1.1. i 9.2.2.1.). Linie ciągłe na rysunkach 74a i b pokazują wyniki dopasowania równania (9) do danych eksperymentalnych. Przewodność dla szkło-ceramik II 45BiV55SBO (rysunek 75) zawierała procesy relaksacyjne, widoczne w postaci zafalowań, dlatego dopasowanie modelu teoretycznego nie powiodło się.

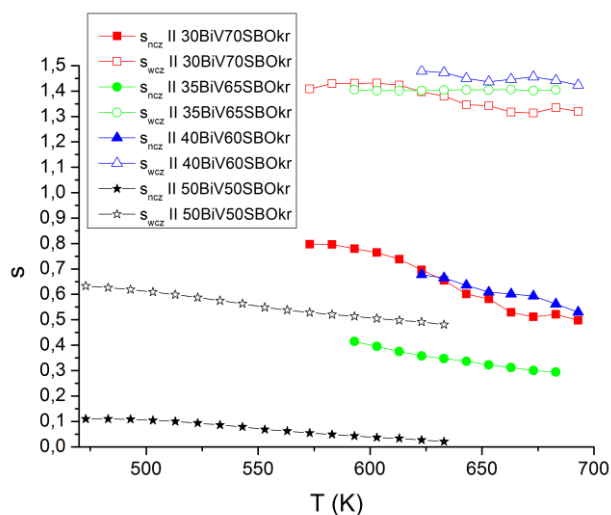


**Rysunek 75. Składowa rzeczywista przewodności w funkcji częstotliwości dla kilku temperatur dla próbki szkło–ceramiki II 45BiV55SBO.**

Temperaturowa zależność wykładników dyspersji  $s_{wcz}$  i  $s_{ncz}$  dla szkło-ceramik zawierających do 40% mol i 50% mol BiV została pokazana na rysunku 76. Oznaczenia wcz i ncz odpowiadają odpowiednio dyspersji wysoko- i niskoczęstotliwościowej. Można zauważyć, że wartości parametru  $s$  dla dyspersji w zakresie wyższych częstotliwości dla szkło-ceramik zawierających do 40% mol BiV (puste figury) są do siebie zbliżone. Dla dyspersji w zakresie niższych częstotliwości szkło-ceramika II 35BiV65SBO (pełne kółka) wykazuje prawie dwukrotnie niższy parametr dyspersji  $s$  od pozostałych dwóch próbek. Skrystalizowana próbka II 50BiV50SBO wykazuje znacząco niższe wartości  $s$  dla obu dyspersji nisko- (czarne kwadraty) i wysokoczęstotliwościowej (czerwone kółka) w stosunku do próbek zawierających do 40% mol BiV. Dla obu dyspersji widocznych w tej próbce wykładnik dyspersji  $s$  maleje wraz ze wzrostem temperatury. Zauważalne jest, że zmiana zawartości BiV w zakresie od 30 do 40% mol ma nieznaczny wpływ na zachowanie dyspersji obserwowanych w widmie przewodności próbek. Dopiero dla zawartości 50% mol następuje gwałtowny spadek wykładnika. Przepuszczalnie dla badanych próbek dwie dyspersje mogą być związane z procesem przewodzenia przez dwa obszary: nanokrystaliny  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  i otaczającą je matrycę szklaną. Wiedząc, że  $s \rightarrow 0$ , gdy koncentracja ruchliwych jonów zbliża się do zera, można przypuszczać, że dla skrystalizowanej próbki II 50BiV50SBO obszar, w którym zachodzi dyspersja niskoczęstotliwościowa, jest ubogi w ruchliwe jony, przez co hopping jonów jest niewielki. Wiadomo też, że dla typowego przewodnika jonowego zawierającego wysoką koncentrację ruchliwych jonów,  $s \approx 0,5-0,6$ . Sugerowałoby to, że obszar, w którym



zachodzi dyspersja wysokoczęstotliwościowa, jest bogaty w ruchliwe jony. Ponieważ (podrozdziały 9.2.1.1. i 9.2.2.1.) faza ceramiczna BiV wykazuje wyższe przewodnictwo jonowe niż granice między krystalitami oraz tworzące matrycę szkło SBO. W takiej sytuacji można przypuszczać, że dla tej próbki dyspersja wysokoczęstotliwościowa jest związana z procesem przewodzenia przez nanokrystality BiV, a niskoczęstotliwościowa — z procesem przewodzenia przez matrycę szklaną i granice między krystalitami.

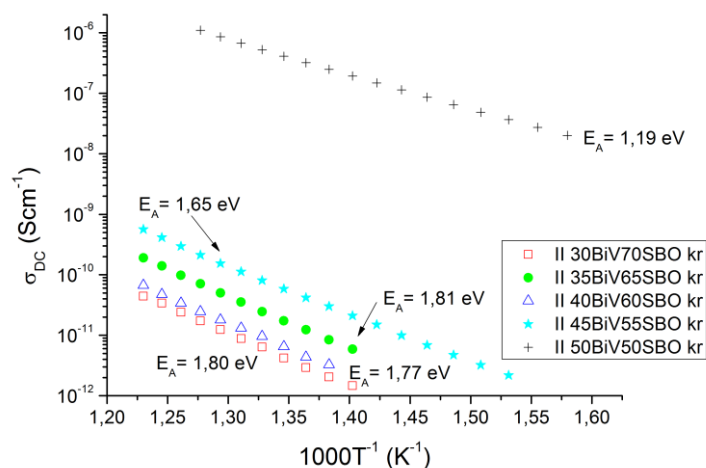


**Rysunek 76.** Zależność temperaturowa dla wykładnika  $s$  opisującego dyspersję, wyznaczonego przez dopasowanie podwójnego prawa potęgowego dla szkło - ceramik II 30BiV70SBO, II 35BiV65SBO, II 40BiV60SBO i II 50BiV50SBO. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.

Rysunek 77 przedstawia przewodność stałoprądową w funkcji odwrotności temperatury. Wartości energii aktywacji zostały wyznaczone przy użyciu relacji Arrheniusa (13) dla wszystkich szkło-ceramik wytworzonych z ceramiki BiV. Można zauważyć, że przewodność stałoprądowa nieznacznie rośnie, a energia aktywacji maleje wraz ze wzrostem zawartości BiV do 45% mol. Dla skryształizowanej próbki II 50BiV50SBO (krzyżyki) następuje wzrost przewodności stałoprądowej o około cztery rzędy wielkości i spadek energii aktywacji do 1,19 eV.

Energia aktywacji procesu przewodzenia dla wszystkich szkło-ceramik wytworzonych z ceramiki BiV ma wartości typowe dla jonowego mechanizmu przewodzenia. W przypadku skryształizowanych próbek zawierających do 45% mol BiV proces przewodnictwa stałoprądowego może być wywołany przez obecność wakansów tlenowych zarówno w matrycy szklanej jak i w fazie krystalicznej  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ , powstałej w wyniku procesu krystalizacji. W szkło-ceramicie II 50BiV50SBO można zauważyć, że

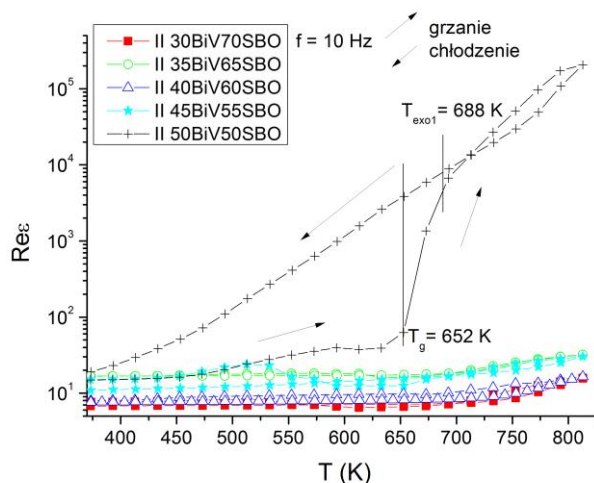
dominujący wpływ na proces przewodnictwa ma faza BiV, a mechanizm przewodzenia może być mieszany elektronowo-jonowy.



Rysunek 77. Przewodność stałoprądowa w funkcji  $1000/T$  dla próbek wytworzonych z ceramiki BiV.

### 9.2.3.2. Przenikalność dielektryczna

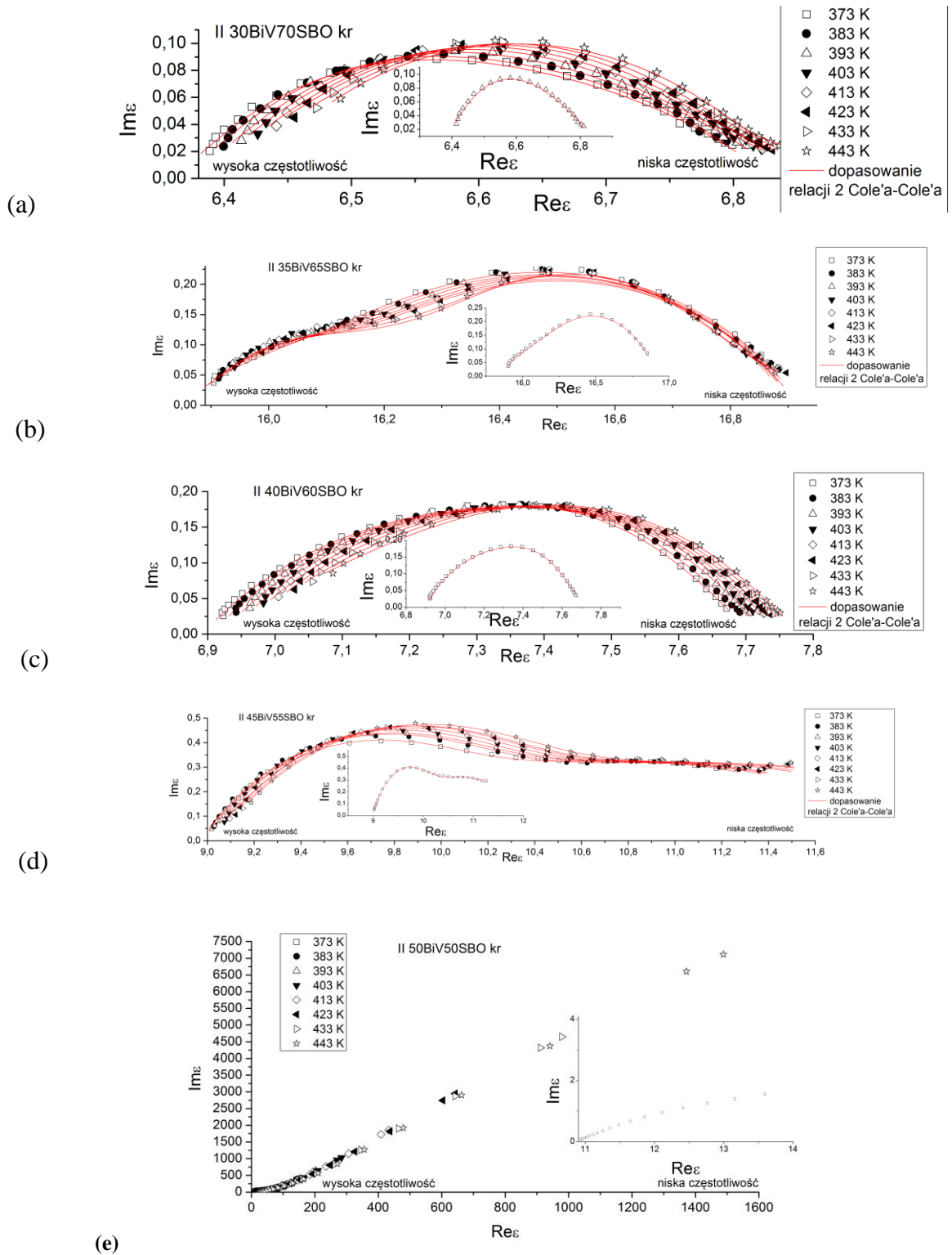
W bieżącym rozdziale przedstawiono analizę zespolonej przenikalności dielektrycznej dla próbek wytworzonych z ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  (metodą II). Część rzeczywistą przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury przy częstotliwości 10 Hz, dla procesu grzania i chłodzenia, dla wszystkich próbek wytworzonych metodą II, przedstawia rysunek 78. Można zauważyć, że dla próbek zawierających do 45% mol BiV wartości składowej rzeczywistej  $\epsilon$  są podobne (od 9 do 23) i nieznacznie rosną wraz z temperaturą. Proces krystalizacji zwiększa wartość przenikalności ( $\text{Re}\epsilon$ ) w zakresie wyższych temperatur, a zmniejsza w zakresie niższych temperatur. Próbka II 50BiV50SBO (krzyżyki) charakteryzuje się składową rzeczywistą przenikalności dielektrycznej znacząco wyższą niż pozostałe próbki. Podczas pierwszego grzania rośnie ona wraz z temperaturą, a w przedziale 640 K do 700 K następuje gwałtowny jej wzrost o ponad dwa rzędy wielkości i osiąga wartość maksymalną rzędu  $10^5$ . Podczas procesu chłodzenia, przenikalność ( $\text{Re}\epsilon$ ) tej próbki maleje, ale jej wartości pozostają wyższe niż podczas procesu grzania.



**Rysunek 78.** Zależność temperaturowa dla składowej rzeczywistej przenikalności dielektrycznej przy częstotliwości 10 Hz dla wszystkich próbek wytworzonych z ceramiki BiV, po wytopie i po procesie krystalizacji. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.

Wszystkie próbki zawierające do 45% mol BiV po procesie krystalizacji wykazują wartości składowej rzeczywistej przenikalności dielektrycznej podobne do szkła SBO. Dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO widać gwałtowny wzrost przenikalności ( $Re\epsilon$ ), który może być związany z przejściem fazowym ferro- — paraelektrycznym, charakterystycznym dla fazy krystalicznej  $Bi_2VO_{5,5}$ . Wartość składowej rzeczywistej  $\epsilon$  dla tej próbki wskazuje, że dominujący wpływ na ten parametr ma faza ferroelektryczna  $Bi_2VO_{5,5}$ .

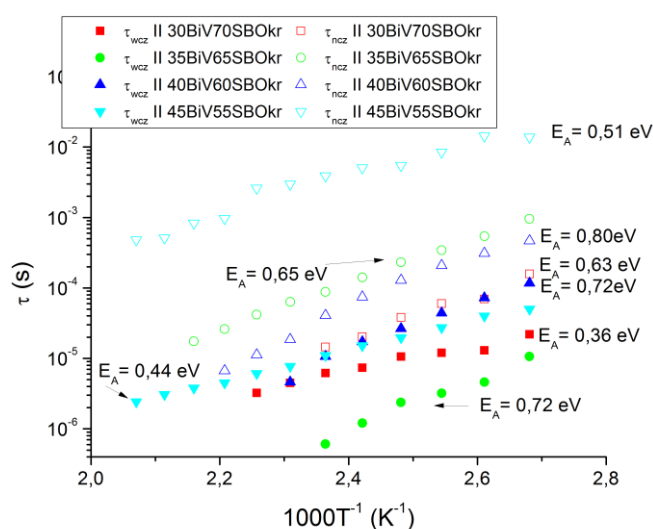
Wykresy Cole'a-Cole'a pokazano dla szkło-ceramik: II 30BiV70SBO (rysunek 79a), II 35BiV65SBO (rysunek 79b), II 40BiV60SBO (rysunek 79c), II 45BiV55SBO (rysunek 79d) oraz II 50BiV50SBO (rysunek 79e). Należy zwrócić uwagę, że skryształizowana próbka II 50BiV50SBO (rysunek 79e) nie wykazuje żadnych charakterystycznych półokręgów. Dla pozostałych szkło-ceramik (zawierających do 45% mol BiV) dwa procesy polaryzacji dielektrycznej są widoczne w zakresie niskich temperatur. Zespolona przenikalność dielektryczna w tym drugim przypadku została dopasowana przy użyciu dwóch relaksacji Cole'a-Cole'a (3). Czerwone linie na rysunkach 79a-d przedstawiają wyniki otrzymane przez dopasowanie równań do danych eksperymentalnych, a na wstawkach zostały pokazane wyniki dla przykładowej temperatury.



Rysunek 79. Wykresy Cole'a-Cole'a dla szkło-ceramik (a) II 30BiV70SBO, (b) II 35BiV65SBO, (c) II 40BiV60SBO, (d) II 45BiV55SBO oraz (e) II 50BiV50SBO. Czerwone linie ciągłe przedstawiają wyniki dopasowania relacji Cole'a-Cole'a.

Rysunek 80 przedstawia czas relaksacji procesów polaryzacji dielektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla szkło-ceramik zawierających do 45% mol BiV.

Energie aktywacji dla procesów relaksacji wyznaczono przy użyciu relacji Arrheniusa (4). Oznaczenia wcz i ncz odpowiadają procesom zachodzącym w wysokich i niskich częstotliwościach. Prawie dla wszystkich próbek proces wysokoczęstotliwościowy opisuje niższa energia aktywacji od energii opisującej proces niskoczęstotliwościowy. Wyliczone wartości energii aktywacji dla procesów relaksacji w analizowanych materiałach mają wartość fizyczną sensowną zarówno dla hoppingu polaronów, jak i jonów. Można przypuszczać, że w próbkach po procesie krystalizacji dwie relaksacje są związane z procesami przewodzenia przez dwa rejony: nanokrystalalność  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  oraz matrycę szklaną otaczającą nanokrystalalność.

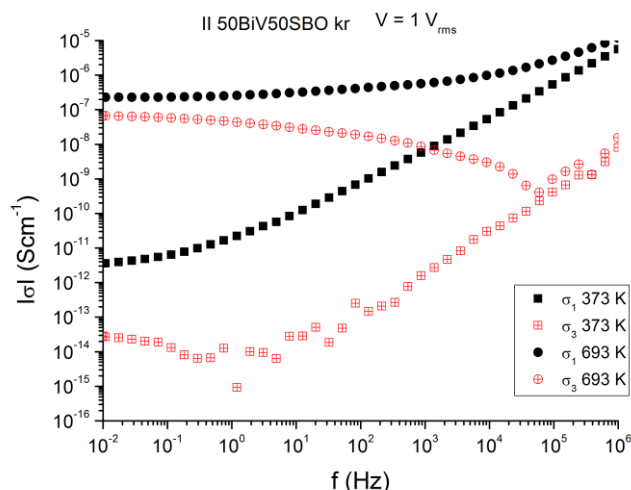


**Rysunek 80. Zależność temperaturowa dla czasu relaksacji procesów polaryzacji dielektrycznej dla szkło-ceramik II 30BiV70SBO, II 35BiV65SBO, II 40BiV60SBO oraz II 45BiV55SBO.**

### 9.2.1.3. Nieliniowe właściwości elektryczne

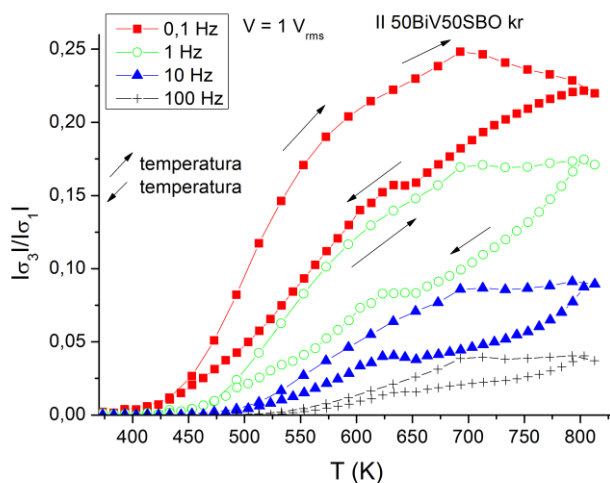
W tej części pracy przedstawiona zostanie analiza nieliniowych właściwości elektrycznych szkło-ceramiki II 50BiV50SBO. Pozostałe materiały wytworzone z ceramiki BiV (metodą II) nie wykazały mierzalnych efektów nieliniowych.

Na rysunku 81 przedstawiona została częstotliwościowa zależność modułu przewodności pierwszego i trzeciego rzędu, dla 393 K i 693 K oraz napięcia 1 V<sub>rms</sub>, dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO. Można zauważyć, że dla wyższej temperatury i zakresu niskich częstotliwości trzecia składowa harmoniczna przewodności ma wartości zbliżone do liniowej.



**Rysunek 81. Częstotliwościowa zależność pierwszej i trzeciej składowej harmonicznnej modułu przewodności dla dwóch temperatur 373 K i 693 K oraz napięcia 1 V<sub>rms</sub>, dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO.**

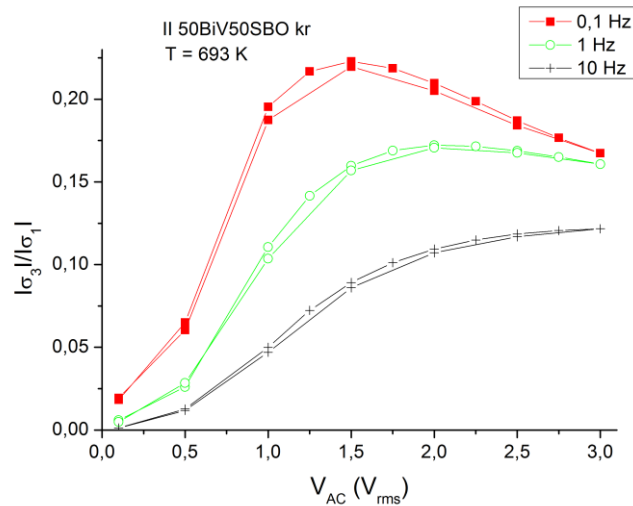
Stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznnej modułu przewodności w funkcji temperatury i częstotliwości dla napięcia 1 V<sub>rms</sub> została przedstawiona dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO na rysunku 82. Stosunek ten osiąga najwyższe wartości (około 0,25 dla 0,1 Hz) dla temperatury rosnącej, w okolicy przejścia fazowego ferro- — paraelektrycznego dla ceramiki BiV (730 K).



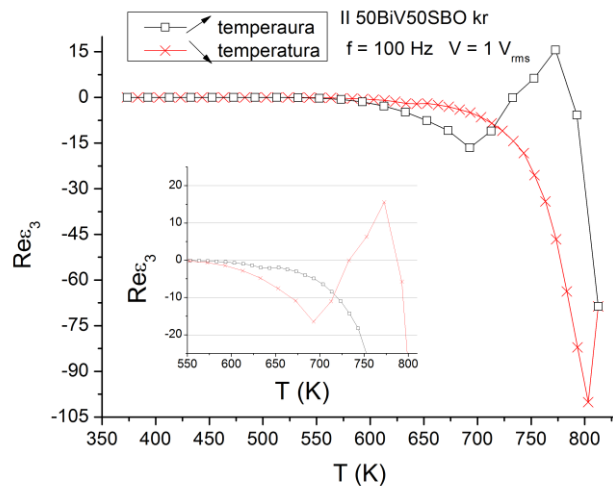
**Rysunek 82. Stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznnej modułu przewodności w funkcji temperatury i częstotliwości przy napięciu 1 V<sub>rms</sub> dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO.**

Badając zachowanie nieliniowości w zależności od przykładanego napięcia przemiennego, dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO, można zauważyć, że stosunek trzeciej

do pierwszej składowej harmonicznej przewodności jest najwyższy w okolicy 1,5  $V_{rms}$  (rysunek 83). Wraz ze wzrostem częstotliwości zależność napięciowa stosunku zmienia swój charakter. Od częstotliwości 10 Hz rośnie on monotonicznie wraz z napięciem.



**Rysunek 83. Stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej modułu przewodności w funkcji przykładanego napięcia dla kilku częstotliwości w temperaturze 693 K dla szkło-ceramiky II 50BiV50SBO.**

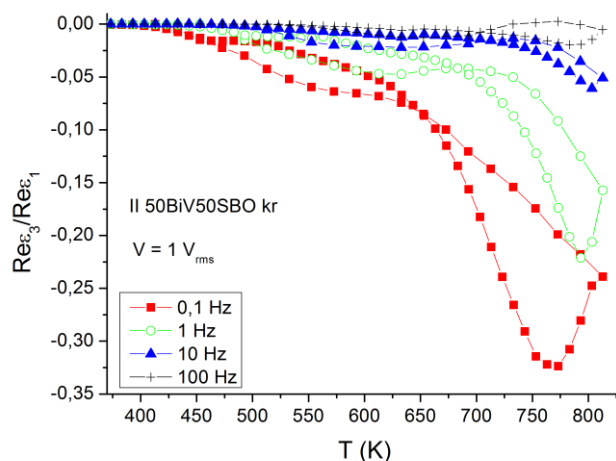


**Rysunek 84. Składowa rzeczywista przenikalności dielektrycznej trzeciego rzędu w funkcji temperatury przy częstotliwości 100 Hz i napięciu 1  $V_{rms}$  dla szkło-ceramiky II 50BiV50SBO.**

W celu określenia charakteru przemiany fazowej dla szkło-ceramiky II 50BiV50SBO na rysunku 84 pokazano temperaturową zależność składowej

rzeczywistej przenikalności dielektrycznej trzeciego rzędu przy częstotliwości 100 Hz i napięciu 1 V<sub>rms</sub>. Podobnie, jak dla ceramiki BiV, wraz ze wzrostem temperatury, w okolicy przejścia ferro- — paraelektrycznego zmienia ona swój znak na ujemny, co potwierdza ciągły charakter przejścia. Temperatura zmiany znaku oraz wartość przenikalności dielektrycznej trzeciego rzędu są niższe niż dla ceramiki BiV.

Rysunek 85 przedstawia stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury i częstotliwości przy napięciu 1 V<sub>rms</sub> dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO. W tym przypadku znak stosunku pozostaje ujemny w całym zakresie temperatury. Największe efekty nieliniowe sięgają około 33% dla częstotliwości 0,1 Hz.



**Rysunek 85. Zależność temperaturowa stosunku trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej dla kilku częstotliwości i napięcia 1 V<sub>rms</sub> dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO.**

Porównując wyniki szkło-ceramiki II 50BiV50SBO z ceramiką BiV, trzeba zauważyć, że to ceramika determinuje właściwości nieliniowe szkło-ceramiki, ale wpływ otaczającej ją matrycy szklanej również jest zauważalny. Efekty nieliniowe w szkło-ceramice pozostają znaczące, ale zmienia się charakter ich przebiegu oraz wartości.



#### ***9.2.4. Liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne — porównanie i podsumowanie***

Analiza właściwości elektrycznych opisanych w tej pracy materiałów umożliwiła podzielenie ich na trzy grupy. Do pierwszej grupy materiałów należą szkło SBO i próbka I 5BiV95SBO. Materiały te na widmie impedancyjnym wykazały dwa procesy relaksacyjne. Można przypuszczać, że w obu próbkach proces relaksacji, występujący w wysokich częstotliwościach, jest spowodowany procesem przewodzenia jonów tlenu przez całą próbkę. Dodanie 5% mol tlenków bizmutu i wanadu do szkła SBO oraz proces krystalizacji znacząco zmienia wartość energii aktywacji przewodności dla tego procesu. Proces niskoczęstotliwościowy najprawdopodobniej jest związany z gromadzeniem ładunku przestrzennego. Przewodność obu materiałów pozostaje zbliżona, ale proces krystalizacji próbki I 5BiV95SBO nieznacznie obniża jej wartość przewodności dla większości zakresu temperatur. Dla obu materiałów temperaturowa zależność parametru  $s$  opisującego przewodność zmiennoprądową wykazała, że dla dyspersji wysokoczęstotliwościowej prawdopodobieństwo przeskoku ruchliwych jonów między sąsiadującymi pustymi miejscami jest niewielkie. Przenikalność dielektryczna ( $Re\epsilon$ ) szkła SBO pozostaje wyższa od próbki I 5BiV95SBO zarówno po wytopie, jak i po procesie krystalizacji, w całym zakresie temperatury. Obie próbki wykazują raczej wysokie wartości przenikalności  $Re\epsilon$ .

Drugą grupę materiałów stanowią szkła i szkło-ceramiki wytworzone obiema metodami: z tlenków bizmutu i wanadu oraz ceramiki BiV (z wyjątkiem próbki II 50BiV50SBO). Wszystkie te szkło-ceramiki charakteryzują podobne półkola w swoich widmach impedancyjnych. W zależności od zawartości tlenków bizmutu i wanadu lub BiV próbki wykazują dwa ( $\leq 35\%$  mol) lub trzy ( $\geq 40\%$  mol) procesy relaksacyjne. Dla wszystkich szkło-ceramik proces wysokoczęstotliwościowy może być związany z procesem przewodzenia jonów tlenu przez nanokrystaliny fazy BiV. Proces występujący w częstotliwościach pośrednich (nazwany niskoczęstotliwościowym dla skrytalizowanych próbek II 30BiV70SBO i II 35BiV65SBO) w takim przypadku może być związany z procesem przewodzenia przez szklaną matrycę otaczającą nanokrystaliny. Proces niskoczęstotliwościowy najprawdopodobniej związany jest z gromadzeniem ładunku przestrzennego. Zachowanie składowej rzeczywistej przewodności w funkcji temperatury dla wszystkich materiałów zależy od zawartości tlenków bizmutu i wanadu

lub fazy BiV, procesu krystalizacji i metody wytworzenia próbek. Przewodność rośnie wraz ze wzrostem zawartości tlenków bizmutu i wanadu lub ceramiki BiV, a proces krystalizacji nieznacznie obniża jej wartość dla większości zakresu temperatur. Można zauważyć, że wszystkie próbki wykazują wartości przewodności zbliżone do szkła SBO. Przewodność zmiennoprądowa w funkcji częstotliwości dla wszystkich szkło-ceramik zawiera dwie dyspersje. Przypuszcza się, że w tych materiałach, dwie dyspersje związane są z hoppingiem jonów przez dwa obszary: nanokrystality BiV i otaczającą je matrycę szklaną. Na podstawie wszystkich wyników uznano, że dyspersja wysokoczęstotliwościowa związana jest z nanokrystalitami, a niskoczęstotliwościowa z matrycą szklaną. W takiej sytuacji temperaturowa zależność parametru dyspersji  $s$  sugerowałaby, że matryca otaczająca nanokrystality wykazuje wyższą koncentrację ruchliwych jonów niż szkło SBO. Potwierdzałoby to poprzednią sugestię, że w tych materiałach nawet po procesie krystalizacji pewna część jonów wanadu i bizmutu wciąż tworzy więźbę szkła. Składowa rzeczywista przenikalności dielektrycznej dla wszystkich szkła i szkło-ceramik w tej grupie ma wartości zbliżone do szkła SBO. Wyniki badań zespolonej przenikalności dielektrycznej pokazały, że wskutek procesu krystalizacji pojawia się drugi proces polaryzacji dielektrycznej związany z wykrystalizowaną fazą BiV. Dla wszystkich szkło-ceramik mechanizm przewodzenia w zakresie niskich temperatur może być mieszany elektronowo-jonowy.

Do ostatniej grupy należy ceramika BiV i szkło-ceramika II 50BiV50SBO. Oba materiały wykazały bardzo zbliżone zachowania dla wszystkich analizowanych w tej pracy parametrów opisujących właściwości elektryczne. Wykresy Nyquista przedstawiały trzy procesy relaksacyjne. W obu materiałach proces najszybszy najprawdopodobniej związany jest z przewodzeniem ładunku przez krystality w ceramice lub nanokrystality BiV w szkło-ceramice. Proces obserwowany w częstotliwościach pośrednich może być spowodowany przez fazy między krystalitami, a dla szkło-ceramiki również przez otaczającą krystality matrycę szklaną. Dla obu materiałów w takiej sytuacji proces najwolniejszy wywołany byłby przez gromadzenie ładunku przestrzennego. Tylko te dwa materiały na widmach impedancyjnych wykazały procesy relaksacyjne również w zakresie niskich i pośrednich temperatur. W tym przypadku mechanizm przewodzenia może być bardziej złożony: dla niższych temperatur, oprócz hoppingu jonów tlenu, możliwy jest też drugi mechanizm — hopping elektronów/polaronów między jonami wanadu na dwóch stopniach utlenienia. Wartości składowej rzeczywistej przewodności dla obu materiałów były znacząco wyższe od pozostałych, a charakter jej zależności

temperaturowej również mocno od nich odbiegał. Tylko dla próbki II 50BiV50SBO proces krystalizacji powoduje wzrost przewodności. Wyniki zależności temperaturowej parametru  $s$ , opisującego przewodność zmiennoprądową, pozwoliły stwierdzić, że dla obu materiałów dyspersja wysokoczęstotliwościowa jest związana z hoppingiem wywołanym dużą koncentracją ruchliwych jonów. Sugeruje to, że ta dyspersja dla ceramiki może być spowodowana przewodzeniem ładunku przez krystality, a dla szkło-ceramiki przez nanokrystality BiV. W materiałach tych, w obszarach, w których zachodzi dyspersja niskoczęstotliwościowa, koncentracja ruchliwych jonów zbliża się do zera. Sugeruje to, że jest związana z granicami między krystalitami, a w przypadku szkło-ceramiki również z matrycą szklaną SBO. Składowa rzeczywista przenikalności dielektrycznej dla obu materiałów jest znacząco wyższa od pozostałych materiałów, a na jej zależności temperaturowej widoczne jest zachowanie związane z przemianą fazową ferro- — paraelektryczną.

Znaczące efekty nieliniowe były widoczne tylko dla ceramiki BiV i szkło-ceramiki II 50BiV50SBO i potwierdziły, że tylko one wykazały właściwości ferroelektryczne. Nieliniowości w tych materiałach osiągają wielkości wyższe od 20%. Oba materiały wykazały najwyższy stosunek przewodności trzeciego do pierwszego rzędu dla temperatur w okolicy przejść fazowych, w szczególności przejścia ferro- — paraelektrycznego, i dla zakresu niskich częstotliwości. Dla najniższych częstotliwości nieliniowości wykazały także maksimum dla przykładanego napięcia przemiennego pomiędzy 1–2  $V_{\text{rms}}$ , co jest dosyć nieoczekiwane. Badanie części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej trzeciego rzędu potwierdziło ciągły charakter przejścia ferro- — paraelektrycznego dla ceramiki BiV. Ciągły charakter przejścia nie zmienił się nawet po umieszczeniu ceramiki w matrycy szklanej. Otaczająca matryca spowodowała znaczące zmniejszenie wartości przenikalności obu składowych harmonicznym pierwszej i trzeciej, ale nie wartości ich stosunku. Widoczne jest również przesunięcie temperatury zmiany znaku trzeciej harmonicznym. Zawartość drugiej składowej harmonicznym przenikalności dielektrycznej powyżej temperatury przejścia ferro- — paraelektrycznego miała wielkości nieznaczące, co potwierdzało centrosymetryczność struktury paraelektrycznej.

Wyniki analizy efektów nieliniowych pokazały, że aby otrzymać dokładne parametry procesu przewodzenia w analizie impedancji liniowej, należy uwzględnić również składową harmoniczną impedancji trzeciego rzędu. Niestety, tego typu pomiary i analiza nie są powszechnie przeprowadzane, w związku z czym w niniejszej pracy

zaprezentowano analizę liniową bez uwzględnienia wpływu nieliniowości, aby ułatwić porównania i odniesienia do literatury.

Porównując właściwości dielektryczne próbek wytworzonych w tej pracy z literaturą, można zauważyć pewne podobieństwa, jak i rozbieżności. Dla przykładu K. B. R. Varma i in. [73] oraz N. Syam Prasad i in. [29] badali właściwości dielektryczne w wąskim zakresie częstotliwości szkielek i szkło-ceramik wyrażonych wzorem  $x\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}-(100-x)\text{SrB}_4\text{O}_7$ . W badanych materiałach, zaobserwowali szerokie maksimum w okolicy temperatury Curie  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . W zaprezentowanym tutaj materiale nie zaobserwowano maksimum dla składowej rzeczywistej przenikalności dielektrycznej charakterystycznego dla ferroelektryków, ani dla badanych szkielek, ani dla szkło-ceramik. Jednakże ceramika BiV również nie wykazuje takiego maksimum — jej przenikalność rośnie wraz z temperaturą, nawet powyżej temperatury Curie. Takie zachowanie zostało zaobserwowane również dla próbki II 50BiV50SBO, która jako jedyna wykazywała wartości składowej rzeczywistej przenikalności dielektrycznej zbliżone do ceramiki BiV. Dalszy wzrost przenikalności może być związany z gromadzeniem się ładunku przestrzennego typowego dla przewodników jonowych.

## 10. Podsumowanie pracy

Dla potrzeb pracy wytworzono szkła  $x(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5)-(100-x)\text{SrB}_4\text{O}_7$  i  $x\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}-(100-x)\text{SrB}_4\text{O}_7$  dwiema metodami: z tlenków bizmutu i wanadu lub ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  oraz spieczonego boranu strontu ( $\text{SrB}_4\text{O}_7$ ). Wszystkie materiały poddano kontrolowanej krystalizacji w celu otrzymania szkło-ceramik. Dla porównania wytopiono również niedomieszkowane szkło boranowo-strontowe i ceramikę  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .

Wszystkie materiały zbadano za pomocą metody skaningowej kalorymetrii różnicowej zaś ich topografię i strukturę — przy użyciu metody dyfrakcji promieni rentgenowskich i skaningowej mikroskopii elektronowej. Przeanalizowano także liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości za pomocą metody spektroskopii impedancyjnej.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że:

- 1) We wszystkich badanych szklach BiV-SBO proces krystalizacji fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  zaczyna się w okolicach temperatury 680 K, a zwiększanie się ilości fazy krystalicznej oraz rozrost powstałych krystalitów są obserwowane aż do temperatury 813 K. We wszystkich materiałach zaobserwowano drugą przemianę fazową  $\beta \rightarrow \gamma$  wykrywaną w okolicy temperatury 830 K.
- 2) Nanostruktury zaobserwowane dla szkieł (zawartość  $\leq 50\%$  mol  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  lub  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), na obrazach wykonanych przy użyciu mikroskopu SEM, są amorficzne. Nanostruktury zaś widoczne w szkło-ceramikach są utworzone z krystalitów  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  o średniej wielkości kilkudziesięciu nm.
- 3) Szkło boranowo-strontowe i próbka  $5(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5)-95\text{SrB}_4\text{O}_7$  wykazują podobne wartości przewodności i przenikalności dielektrycznej. Dwa procesy dyspersyjne zaobserwowane dla zespolonej impedancji i przewodności zmiennoprądowej w tych materiałach zostały przypisane odpowiednio: szybszy — procesowi przewodzenia ładunku przez całą próbkę, a wolniejszy — gromadzeniu się ładunku przestrzennego. Uznano, że proces przewodzenia jest wywołany przez nieznaczny hopping jonów tlenu.
- 4) Szkła i szkło-ceramiki wytworzone obiema metodami: z tlenków bizmutu i wanadu oraz ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ , (z wyjątkiem próbki  $50\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}-50\text{SrB}_4\text{O}_7$ ) charakteryzują się właściwościami elektrycznymi zbliżonymi bardziej do szkła boranowo-strontowego niż ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Wbrew oczekiwaniom w materiałach tych nie zauważono zachowania typowego dla ferroelektryków. Ich

impedancja, przewodność i przenikalność dielektryczna zależą od metody wytwarzania, zawartości tlenków bizmutu i wanadu lub  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  oraz parametrów procesu krystalizacji. Wszystkie te materiały charakteryzują się dwoma lub trzema procesami dyspersyjnymi. Uznano, że proces najszybszy może być związany z przewodzeniem ładunku przez nanokrystality  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ , proces w częstotliwościach pośrednich lub niskich w takiej sytuacji będzie wywołany przez otaczającą krystality matrycę szklaną lub gromadzenie ładunku przestrzennego. Mechanizm procesu przewodzenia dla niskich temperatur najprawdopodobniej jest mieszany elektronowo-jonowy, a w wyższych temperaturach hopping jonów tlenu zaczyna dominować. Przypuszczalnie w materiałach tych matryca szklana nawet po procesie krystalizacji zawiera pewną część jonów bizmutu i wanadu, a ilość wykrystalizowanej fazy jest zbyt mała by jej właściwości ferroelektryczne stały się zauważalne.

- 5) Szkło-ceramika  $50\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}\text{-}50\text{SrB}_4\text{O}_7$  jako jedyna wykazuje zachowanie i wartości parametrów opisujących właściwości elektryczne bardzo podobne do ferroelektrycznej ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Oba materiały przedstawiały znacząco wyższą przewodność i przenikalność dielektryczną od pozostałych. Dla zespolonej impedancji i przewodności zmiennoprądowej zaobserwowano odpowiednio trzy lub dwa procesy dyspersyjne. Uznano, że proces najszybszy może być spowodowany przewodzeniem ładunku przez krystality w ceramice lub przez nanokrystality  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  w szkło-ceramice wywołanym dużą koncentracją ruchliwych jonów. Proces w częstotliwościach pośrednich lub niskich będą wtedy związane z granicami między krystalitami i fazą szklistą otaczającą nanokrystality w szkło-ceramice. W obu obszarach koncentracja ruchliwych jonów zbliża się do zera. Proces niskoczęstotliwościowy, widoczny na widmie impedancyjnym, wywołany będzie gromadzeniem się ładunku. W tych materiałach mechanizm przewodzenia jest najprawdopodobniej złożony: dla niższych temperatur oprócz hoppingu jonów tlenu możliwy jest też drugi mechanizm, hopping polaronów między jonami wanadu na dwóch stopniach utlenienia.
- 6) Tylko ceramika  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  i szkło-ceramika  $50\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}\text{-}50\text{SrB}_4\text{O}_7$  wykazują znaczące efekty nieliniowe, które potwierdzają ich właściwości ferroelektryczne. Nieliniowości związane są z przejściami fazowymi. Osiągają najwyższe wartości dla niskich częstotliwości i przykładanego napięcia przemiennego pomiędzy 1–2  $V_{\text{rms}}$ . Analiza przenikalności dielektrycznej trzeciego rzędu potwierdziła

ciągły charakter przejścia ferro- — paraelektrycznego dla ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Pomimo umieszczenia ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  w matrycy szklanej, efekty nieliniowe pozostały znaczące.

- 7) Określono wpływ efektów nieliniowych na liniowe właściwości elektryczne. Zaproponowano konieczność uwzględniania nieliniowości podczas analizy impedancji.

Podczas realizacji niniejszej pracy wyłoniły się nowe ciekawe problemy badawcze. Warto byłoby dokładniej określić skład materiału, który jeszcze wykazuje właściwości ferroelektryczne. W tym celu należałoby wykonać więcej pośrednich próbek. Dodatkowo podczas badań zauważono nieoczekiwane maksimum dla zależności efektów nieliniowych od napięcia. Wyjaśnienie pochodzenia tego maksimum mogłoby dostarczyć nowych informacji na temat mechanizmu powstawania nieliniowości.

## 11. Spis rysunków

Rysunek 1. Mikrografy szkieł krzemianowo-sodowych wykazujących separację faz (a) ze sferami w matrycy oraz (b) ze strukturami spinodalnymi [10].	9
Rysunek 2. Model łatwej ścieżki przewodnictwa uwzględniający koncepcję <i>core shell</i> w nanomateriałach wanadowych [34].	13
Rysunek 3. Struktura idealnego krystalicznego $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ [40].	14
Rysunek 4. Wykres Arrheniusa dla ceramiki $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ [50].	17
Rysunek 5. Piec wysokotemperaturowy Novotherm HT z komorą pomiarową [78].	28
Rysunek 6. Niesinusoidalny sygnał i jego składowe harmoniczne [78].	29
Rysunek 7. Wykres Nyquista dla równoległego układu RC [83].	33
Rysunek 8. Wykres Nyquista dla równoległego układu z elementem CPE [83].	34
Rysunek 9. Przykładowy wykres Nyquista dla materiału, w którym zachodzi transport dwóch rodzajów nośników [84].	34
Rysunek 10. Układy zastępcze Voighta (po lewej) i Maxwella (po prawej). Oporność $R_e$ — odpowiada przewodnictwu nieblokowanemu na elektrodzie (zwykle składowa elektronowa) i $R_j$ — blokowanemu (zwykle składowa jonowa), $P_g$ — odpowiada pojemności próbki, $P_{dl}$ — odpowiada pojemności warstwy podwójnej [85].	34
Rysunek 11. (a) Niedomieszkowane szkło SBO oraz (b) próbka I $5\text{BiV}95\text{SBO}$ po wytopie.	44
Rysunek 12. (a) Próbka I $50\text{BiV}50\text{SBO}$ po wytopie, (b) po całkowitej krystalizacji oraz (c) próbka I $70\text{BiV}30\text{SBO}$ po wytopie.	45
Rysunek 13. (a) Próbka II $40\text{BiV}60\text{SBO}$ oraz (b) próbka II $50\text{BiV}50\text{SBO}$ po wytopie.	46
Rysunek 14. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla ceramiki $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .	47
Rysunek 15. Krzywa DSC dla ceramiki $\text{BiV}$ .	48
Rysunek 16. Dopasowanie (czarna linia ciągła) strukturalnego modelu (metodą Rietvelda) do rentgenogramu sproszkowanej ceramiki $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ (czerwone kółka). Górna część — czerwone kółka przedstawiają otrzymane dane, a czarna linia ciągła wyliczoną intensywność. Niższa część (linia niebieska) pokazuje różnice między widmem zaobserwowanym i wyliczonym. Czarne kreski odpowiadają ceramice $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ .	49
Rysunek 17. Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla niedomieszkowanego szkła SBO, powiększenie 50 000x.	50
Rysunek 18. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki I $5\text{BiV}95\text{SBO}$ (a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x.	50
Rysunek 19. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki I $50\text{BiV}50\text{SBO}$ (a) po wytopie oraz (b) po całkowitej krystalizacji, powiększenie 50 000x.	50
Rysunek 20. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki I $70\text{BiV}30\text{SBO}$ po wytopie (a) powiększenie 10 000x oraz (b) powiększenie 50 000x.	51
Rysunek 21. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki I $70\text{BiV}30\text{SBO}$ po procesie krystalizacji (a) powiększenie 10 000x oraz (b) powiększenie 50 000x.	51



Rysunek 22. Krzywe DSC dla szkła SBO oraz próbek wytworzonych z tlenków (metoda I), po wytopie.....	52
Rysunek 23. Dyfraktogramy dla sproszkowanego szkła SBO oraz wszystkich próbek otrzymanych metodą I po wytopie i po procesie krystalizacji (oznaczone jako <i>kr</i> ).....	54
Rysunek 24. Widmo FT-Ramana dla próbek I 5BiV95SBO po wytopie, I 5BiV95SBO po procesie krystalizacji i I 50BiV50SBO po procesie częściowej krystalizacji (oznaczone jako <i>kr</i> ).....	55
Rysunek 25. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 30BiV70SBO (a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x. ....	56
Rysunek 26. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 35BiV65SBO(a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x. ....	56
Rysunek 27. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 40BiV60SBO (a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x. ....	56
Rysunek 28. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 45BiV55SBO (a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x. ....	57
Rysunek 29. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 50BiV50SBO (a) po wytopie oraz (b) po procesie krystalizacji, powiększenie 50 000x. ....	57
Rysunek 30. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 57,5BiV42,5SBO po wytopie (a) powiększenie 10 000x, (b) powiększenie 50 000x oraz (c) obrazowanie w trybie BSE. ....	58
Rysunek 31. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 57,5BiV37,8SBO po procesie krystalizacji (a) powiększenie 10 000x, (b) powiększenie 50 000x. ....	58
Rysunek 32. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 62,2BiV37,8SBO po wytopie (a) powiększenie 10 000x oraz (b) powiększenie 50 000x. ....	59
Rysunek 33. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM dla próbki II 62,2BiV37,8SBO po procesie krystalizacji (a) powiększenie 10 000x oraz (b) powiększenie 50 000x.....	59
Rysunek 34. Krzywe DSC dla próbek wytworzonych z ceramiki (metoda II) po wytopie. ....	60
Rysunek 35. Dyfraktogramy dla wszystkich próbek wytworzonych z BiV (metoda II) po wytopie.....	61
Rysunek 36. Dyfraktogramy dla wszystkich próbek wytworzonych z BiV (metoda II) po procesie krystalizacji.....	61
Rysunek 37. Zestawienie krzywych DSC dla próbek 50BiV50SBO wytworzonych dwiema metodami (z rysunków 22 i 34). ....	64
Rysunek 38 Zestawienie krzywych DSC dla próbek zawierających więcej niż 50% mol $\text{Bi}_2\text{O}_3$ i $\text{V}_2\text{O}_5$ lub $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ oraz dla ceramiki BiV (z rysunków 22 i 34). ....	64

Rysunek 39. Dyfraktogramy dla próbek 50BiV50SBO wytworzonych dwiema metodami, po wytopie i po procesie krystalizacji, oznaczone jako <i>kr</i> (z rysunków 23, 35 i 36). .....	66
Rysunek 40. Dyfraktogramy dla próbek zawierających więcej niż 50% mol tlenków bizmutu i wanadu lub fazy BiV, po wytopie i po procesie krystalizacji, oznaczone jako <i>kr</i> (z rysunków 23, 35 i 36). .....	66
Rysunek 41. Średnia wielkość krystalitów w funkcji zawartości fazy BiV lub tlenków bizmutu i wanadu dla próbek wytworzonych obiema metodami. Linie mają znaczenie pomocnicze. ....	67
Rysunek 42. Średnia wielkość odkształcenia sieciowego w funkcji zawartości fazy BiV lub tlenków bizmutu i wanadu dla próbek wytworzonych obiema metodami. Linie mają znaczenie pomocnicze. ....	67
Rysunek 43. Składowa urojona impedancji w funkcji składowej rzeczywistej (wykres Nyquista) dla ceramiki Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> w temperaturze 453 K i zakresie częstotliwości 1,7 Hz – 0,7 MHz. Czerwone linie ciągłe przedstawiają wynik dopasowania relacji Cole’a-Cole’a. ....	70
Rysunek 44. Czas relaksacji oraz przewodność wyliczone przy użyciu relacji Cole’a-Cole’a dla ceramiki Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> . ....	70
Rysunek 45. Parametr dyspersji $\alpha$ wyliczony przy użyciu relacji Cole’a-Cole’a dla ceramiki Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> . Linie ciągłe mają charakter pomocniczy. ....	71
Rysunek 46. Składowa rzeczywista przewodności w funkcji temperatury dla różnych częstotliwości dla BiV. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy. ....	72
Rysunek 47. Składowa rzeczywista przewodności w funkcji częstotliwości dla kilku temperatur, dla ceramiki Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> . Czerwone linie ciągłe na rysunku przedstawiają wyniki dopasowania podwójnego prawa potęgowego. ....	73
Rysunek 48. Zależność temperaturowa dla wykładnika dyspersji $s$ wyznaczonego przez dopasowanie podwójnego prawa potęgowego dla ceramiki BiV. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy. ....	74
Rysunek 49. Przewodność stałoprądowa w funkcji $1000/T$ i energii aktywacji dla ceramiki Bi <sub>2</sub> VO <sub>5,5</sub> . ....	75
Rysunek 50. Zależność temperaturowa (a) składowej rzeczywistej i (b) składowej urojonej przenikalności dielektrycznej dla różnych częstotliwości. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy. ....	77
Rysunek 51. Częstotliwościowa zależność pierwszej i trzeciej składowej harmonicznej modułu przewodności dla dwóch temperatur 373 K i 693 K dla ceramiki BiV. ....	78
Rysunek 52. Zawartość trzeciej składowej harmonicznej modułu przewodności w funkcji temperatury i częstotliwości dla ceramiki BiV. ....	78
Rysunek 53. Stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej modułu przewodności w funkcji przykładanego napięcia, dla kilku częstotliwości, w temperaturze 693 K dla ceramiki BiV. ....	79
Rysunek 54. Składowa rzeczywista przenikalności dielektrycznej trzeciego rzędu w funkcji temperatury, dla 100 Hz i 1 V <sub>rms</sub> dla ceramiki BiV. ....	80
Rysunek 55. Zależność temperaturowa stosunku trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej, dla kilku częstotliwości i napięcia 1 V <sub>rms</sub> dla ceramiki BiV. ....	80

Rysunek 56. Stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej w funkcji przykładanego napięcia, dla kilku częstotliwości i temperatury 693 K dla ceramiki BiV.....	81
Rysunek 57. Porównanie składowej rzeczywistej przewodności zmierzonej dla częstotliwości podstawowej z przewodnością uwzględniającą trzecią składową harmoniczną, w temperaturze 743 K i dla napięcia $1 V_{rms}$ dla ceramiki BiV. ....	82
Rysunek 58. Wykres Nyquista dla zmierzonej rezystywności liniowej i po uwzględnieniu nieliniowości w temperaturze 693 K dla BiV.....	82
Rysunek 59. Składowa urojona impedancji w funkcji składowej rzeczywistej (wykres Nyquista) dla (a) szkła SBO, (b) skrytalizowanej próbki I 5BiV95SBO i (c) próbki I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji w temperaturze 813 K i zakresie częstotliwości od 10 mHz do 7 MHz. Czerwone linie ciągłe przedstawiają wynik dopasowania relacji Cole'a-Cole'a.....	84
Rysunek 60. (a) Czas relaksacji oraz (b) przewodność wyliczone przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla szkła SBO oraz próbek I 5BiV95SBO i I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji. ....	85
Rysunek 61. Parametr dyspersji $\alpha$ wyliczony przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla szkła SBO oraz próbek I 5BiV95SBO i I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy. ....	86
Rysunek 62. Temperaturowa zależność składowej rzeczywistej przewodności zmiennoprądowej przy częstotliwości 100 Hz dla (a) szkła SBO i próbki I 5BiV95SBO, (b) dla próbek I 50BiV50SBO bezpośrednio po wytopie i po procesie częściowej oraz całkowitej krystalizacji. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy. ....	88
Rysunek 63. Składowa rzeczywista przewodności w funkcji częstotliwości dla kilku temperatur dla próbki I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji. Czerwone linie ciągłe na rysunku przedstawiają wyniki dopasowania podwójnego prawa potęgowego. .	89
Rysunek 64. Zależność temperaturowa dla wykładnika dyspersji $s$ wyznaczonego przez dopasowanie podwójnego prawa potęgowego dla szkła SBO, skrytalizowanej próbki I 5BiV95SBO oraz próbek I 50BiV50SBO po procesie częściowej i całkowitej krystalizacji. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.....	90
Rysunek 65. Przewodność stałoprądowa w funkcji $1000/T$ i energii aktywacji dla szkła SBO oraz próbek wytworzonych z tlenków bizmutu i wanadu.....	91
Rysunek 66. Temperaturowa zależność dla składowej rzeczywistej przenikalności dielektrycznej przy częstotliwości 100 Hz dla (a) szkła SBO i próbki I 5BiV95SBO oraz (b) próbki I 50BiV50SBO bezpośrednio po wytopie, po procesie częściowej i całkowitej krystalizacji. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.....	93
Rysunek 67. Wykresy Cole'a-Cole'a dla próbek I 50BiV50SBO (a) po wytopie, (b) po procesie częściowej i (c) całkowitej krystalizacji. Czerwone linie ciągłe na rysunku przedstawiają wyniki dopasowania relacji Cole'a-Cole'a.....	95
Rysunek 68. Zależność temperaturowa dla czasu relaksacji procesów polaryzacji dielektrycznej dla próbek I 50BiV50SBO po wytopie, po procesie częściowej i całkowitej krystalizacji. ....	95
Rysunek 69. Wykresy Nyquista dla szkło-ceramik (a) II 30BiV70SBO, (b) II 35BiV65SBO, (c) II 40BiV60SBO, (d) II 45BiV55SBO w temperaturze 813 K oraz (e) II	

50BiV50SBO w temperaturze 783 K, w zakresie częstotliwości 0,1 Hz—1 MHz.	
Czerwone linie ciągłe przedstawiają wyniki dopasowania relacji Cole'a-Cole'a.....	98
Rysunek 70. (a) Czas relaksacji oraz (b) przewodność wyliczone przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla szkło-ceramik II 30BiV60SBO, II 35BiV65SBO, II 40BiV60SBO i II 45BiV55SBO.....	99
Rysunek 71. Czas relaksacji oraz przewodność wyliczone przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla szkło-ceramik II 50BiV50SBO.....	100
Rysunek 72. Parametr dyspersji $\alpha$ wyliczony przy użyciu relacji Cole'a-Cole'a dla wszystkich próbek wytworzonych z ceramiki BiV. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.....	100
Rysunek 73. Zależność temperaturowa składowej rzeczywistej przewodności zmiennoprądowej przy częstotliwości 10 Hz dla wszystkich próbek wytworzonych z ceramiki BiV. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.....	102
Rysunek 74. Składowa rzeczywista przewodności w funkcji częstotliwości dla kilku temperatur dla szkło-ceramik (a) II 35BiV65SBO oraz (b) II 50BiV50SBO. Czerwone linie ciągłe na rysunku przedstawiają wyniki dopasowania podwójnego prawa potęgowego.....	103
Rysunek 75. Składowa rzeczywista przewodności w funkcji częstotliwości dla kilku temperatur dla próbki szkło-ceramik II 45BiV55SBO.....	104
Rysunek 76. Zależność temperaturowa dla wykładnika $s$ opisującego dyspersję, wyznaczonego przez dopasowanie podwójnego prawa potęgowego dla szkło - ceramik II 30BiV70SBO, II 35BiV65SBO, II 40BiV60SBO i II 50BiV50SBO. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy.....	105
Rysunek 77. Przewodność stałoprądowa w funkcji $1000/T$ dla próbek wytworzonych z ceramiki BiV.....	106
Rysunek 78. Zależność temperaturowa dla składowej rzeczywistej przenikalności dielektrycznej przy częstotliwości 10 Hz dla wszystkich próbek wytworzonych z ceramiki BiV, po wytopie i po procesie krystalizacji. Linie ciągłe mają charakter pomocniczy...	107
Rysunek 79. Wykresy Cole'a-Cole'a dla szkło-ceramik (a) II 30BiV70SBO, (b) II 35BiV65SBO, (c) II 40BiV60SBO, (d) II 45BiV55SBO oraz (e) II 50BiV50SBO. Czerwone linie ciągłe na rysunku przedstawiają wyniki dopasowania relacji Cole'a-Cole'a.....	108
Rysunek 80. Zależność temperaturowa dla czasu relaksacji procesów polaryzacji dielektrycznej dla szkło-ceramik II 30BiV70SBO, II 35BiV65SBO, II 40BiV60SBO oraz II 45BiV55SBO.....	109
Rysunek 81. Częstotliwościowa zależność pierwszej i trzeciej składowej harmonicznej modułu przewodności dla dwóch temperatur 373 K i 693 K oraz napięcia $1 V_{rms}$ , dla szkło-ceramik II 50BiV50SBO.....	110
Rysunek 82. Stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej modułu przewodności w funkcji temperatury i częstotliwości przy napięciu $1 V_{rms}$ dla szkło-ceramik II 50BiV50SBO.....	110
Rysunek 83. Stosunek trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej modułu przewodności w funkcji przykładowego napięcia dla kilku częstotliwości w temperaturze 693 K dla szkło-ceramik II 50BiV50SBO.....	111

Rysunek 84. Składowa rzeczywista przenikalności dielektrycznej trzeciego rzędu w funkcji temperatury przy częstotliwości 100 Hz i napięciu 1 V <sub>rms</sub> dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO. ....	111
Rysunek 85. Zależność temperaturowa stosunku trzeciej do pierwszej składowej harmonicznej części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej dla kilku częstotliwości i napięcia 1 V <sub>rms</sub> dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO. ....	112

## ***12. Spis tabel***

Tabela 1. Próbki $x(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-(100-x)SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z tlenków (metodą I).....	43
Tabela 2. Próbki $x\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}\text{-(100-x)SrB}_4\text{O}_7$ wytworzone z ceramiki (metodą II).....	46
Tabela 3. Zestawienie wyników DSC dla wszystkich badanych próbek: temperatury zeszklenia, temperatury przemian egzo- i endotermicznych oraz ich zakresy temperaturowe. ....	63
Tabela 4. Energia aktywacji procesów przewodzenia dla ceramiki BiV .....	72
Tabela 5. Energia aktywacji procesów przewodzenia oraz parametr $\tau_0$ dla szkła SBO oraz próbek I 5BiV95SBO i I 50BiV50SBO po procesie całkowitej krystalizacji. ....	86
Tabela 6. Energia aktywacji procesów przewodzenia oraz parametr $\tau_0$ dla wszystkich próbek wytworzonych z ceramiki BiV. ....	101

### 13. Bibliografia

- [1] R. A. Anderson i R. K. MacCrone, „Electronic relaxation in the PbO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 14, p. 112, 1974.
- [2] S. K. Mendiratta, „Electrical conduction mechanism in lead borate and lead silicate glasses containing Fe ions,” *Physica Status Solidi*, tom 93, p. 293, 1986.
- [3] M. Fahmy, M. J. Park, M. Tamazawa i R. K. MacCrone, „Magnetic properties microstructure, and ultrastructure of partially crystallised B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass,” *Physics and Chemistry of Glasses*, tom 13, pp. 21-26, 1972.
- [4] R. J. Barczyński, N. A. Szreder, J. Karczewski i M. Gazda, „Electronic conductivity in the SiO<sub>2</sub>-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass containing,” *Solid State Ionics*, tom 262, pp. 801-805, 2014.
- [5] N. A. Szreder, „Badanie przewodnictwa w szklach boranowych zawierających jony metalu przejściowego,” w *Młodzi naukowcy dla polskiej nauki Część X, Nauki inżynierskie*, Kraków, 2013.
- [6] M. S. Al-Assiri, M. M. El-Desoky, A. Al-Hajry, A. Al-Shahrani, A. M. Al-Mogeeth i A. A. Bahgat, „Study of nanostructural behavior and transport properties of BaTiO<sub>3</sub> doped vanadate glasses and glass-ceramics dispersed with ferroelectric nanocrystals,” *Physica B*, tom 404, pp. 1437-1445, 2009.
- [7] B. Zhang, X. Yao i L. Zhang, „Study on the structure and dielectric properties of BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass-doped (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics,” *Ceramics International*, tom 30, pp. 1767-1771, 2004.
- [8] N. A. Szreder, P. Kosiorek, K. Kasiak, J. Karczewski, M. Gazda i R. J. Barczyński, „Nanostructure and dielectric behavior of vanadate glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 401, pp. 202-206, 2014.
- [9] P. Kupracz, J. Karczewski, M. Przeźniak-Welenc, N. Szreder, M.J.Winiarski, T. Klimczuk i R. Barczyński, „Microstructure and electrical properties of manganese,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 423-424, pp. 68-75, 2015.
- [10] J. E. Shelby, „Immiscibility/Phase separation,” w *Introduction to Glass Science and Technology 2nd Edition*, tom 4, New York, The Royal Society of Chemistry, 2005, pp. 51-71.
- [11] L. Murawski, C. H. Chung i J. D. Mackenzie, „Electrical properties of semiconducting oxide glasses,” *Revue de Chimie Minerale*, tom 16, pp. 308-327, 1979.
- [12] L. Murawski, C. H. Chung i J. D. Mackenzie, „Electrical properties of semiconducting oxide glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 32, pp. 91-104, 1979.
- [13] L. Murawski, „Review Electrical conductivity in iron-containing oxide glasses,” *Journal of Materials Science*, tom 17, pp. 2155-2163, 1982.
- [14] O. H. El-Bayoumi i R. K. MacCrone, „Dielectric Behavior of Lead-Silicate Glasses

- Containing Iron,” *Journal of The American Ceramic Society*, tom 59, nr 9-10, 1976.
- [15] D. Moon, J. M. Aitken i R. K. MacCrone, „Magnetic properties and structure of  $x\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1-x)[BaO, 4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] glasses,” *Physics and Chemistry of Glasses*, tom 16, pp. 91-102, 1975.
- [16] K. J. Kim, M. P. Maley i R. K. MacCrone, „Amorphous Magnetism,” tom II, New York, Plenum Press, 1977, p. 627.
- [17] M. P. O'Horo i J. F. O'Neill, „Amorphous Magnetism,” New York, Plenum Press, 1977, p. 651.
- [18] I. Ardelean, „Semiconduction in  $x\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1-x)[3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. PbO] glasses,” *Solid State Communications*, tom 27, pp. 697-703, 1978.
- [19] I. Ardelean, E. Burzo i I. Pop, „Magnetic properties of  $x\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1-x)[PbO.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] glasses,” *Solid State Communications*, tom 23, pp. 211-214, 1977.
- [20] E. Burzo, D. Ungur i I. Ardelean, „Magnetic properties of  $x\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1-x)[B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. PbO] glasses,” *Solid State Communication*, tom 50, nr 12, pp. 1083-1085, 1984.
- [21] E. Burzo, D. Ungur i I. Ardelean, „On the magnetic properties of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO glasses,” *Journal de Physique*, tom 44, pp. 647-650, 1983.
- [22] E. Burzo, I. Ardelean i D. Ungur, „Electrical resistivity study of some lead-borate glasses,” *Solid State Communications*, tom 3, nr 53, pp. 283-285, 1985.
- [23] I. Ursu, E. Burzo, D. Ungur i I. Ardelean, „Physical properties of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses,” *Revue Roumaine de Physique*, tom 26, nr 8-9, pp. 801-813, 1982.
- [24] N. Szreder, J. Karczewski, R. Barczyński i M. Gazda, „Ferromagnetic nanocrystallinities in the SiO<sub>2</sub>-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system,” w *“Advanced in Chemical and Mechanical Engineering”*, Gdańsk, 2012.
- [25] N. A. Szreder, „Właściwości elektryczne szkieł tlenkowych zawierających Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” w *Młodzi naukowcy dla polskiej nauki Część VII, Nauki inżynieryjne*, Kraków, 2012.
- [26] N. A. Szreder, R. J. Barczyński, J. Karczewski i M. Gazda, „Electrical properties and structure of lead-borate glass containing,” *Solid State Ionics*, tom 262, pp. 837-840, 2014.
- [27] M. E. Lines, „Microscopic model for a ferroelectric glass,” *Physical Review B*, tom 15, pp. 388-395, 1977.
- [28] A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau i J. W. Shiever, „Anomalous dielectric behavior and reversible pyroelectricity in roller-quenched LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>,” *Applied Physics Letters*, tom 31, pp. 249-251, 1977.
- [29] N. S. Prasad, K. B. R. Varma i S. B. Lang, „Dielectric anomaly in strontium borate-bismuth vanadate glass nanocomposite,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, tom 62, pp. 1299-1311, 2001.
- [30] K. B. R. Varma, K. S. Harshavardhan, K. J. Rao i C. N. R. Rao, „Ferroelectric-like dielectric anomaly in RF-sputtered amorphous LiNbO<sub>3</sub> films,” *Materials Research Bulletin*, tom 20, pp. 315-320, 1985.



- [31] J. J. Ruiz-Valdes, A. V. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Gracia i G. Mendoza-Suarez, „Glass–ceramic materials with regulated dielectric properties based on the system BaO-PbO-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *Journal of European Ceramic Society*, tom 24, pp. 1505-1508, 2004.
- [32] M. P. F. Graca, M. G. F. d. Silva i M. A. Valente, „Structural and electrical characteristics of LiNbO<sub>3</sub> embedded in a 34% SiO<sub>2</sub> glass matrix,” *Journal of European Ceramic Society*, tom 28, pp. 1197-1203, 2008.
- [33] N. V. Golubev, V. N. Sigaev, S. Y. Stefanovich, T. Honma i T. Komatsu, „Nanosized structural transformation and nonlinear optical properties of lithium niobium germanate glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 354, pp. 1909-1914, 2008.
- [34] T. K. Pietrzak, J. E. Garbarczyk, I. Gorzkowska, M. Wasiucionek, J. L. Nowiński, S. Gierlotka i P. Józwiak, „Correlation between electrical properties and microstructure of nanocrystallized V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses,” *Journal of Power Sources*, tom 194, nr 1, pp. 73-80, 2009.
- [35] M. S. Al-Assiri i M. M. El-Desoky, „Correlation between nanostructural and electrical properties of barium titanate-based glass–ceramic nano-composites,” *Journal of Alloys Compounds*, tom 509, nr 36, pp. 8937-8943, 2011.
- [36] M. S. Al-Assiri i M. M. El-Desoky, „Synthesis, structural and ferroelectric properties of barium titanate based glass-ceramic nano-composites,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 358, nr 12-13, pp. 1605-1610, 2012.
- [37] F. Abraham, J. C. Boivin, G. Mairesse i G. Nowogrocki, „The bimevox series: A new family of high performances oxide ion conductors,” *Solid State Ionics*, tom 40-41, pp. 934-937, 1990.
- [38] F. Abraham, M. F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse i G. Nowogrocki, „Phase transitions and ionic conductivity in Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> an oxide with a layered structure,” *Solid State Ionics*, tom 28-30, pp. 529-532, 1988.
- [39] K. B. R. Varma, G. N. Subbanna, T. N. G. Row i C. N. R. Rao, „Synthesis and characterization of bismuth vanadates,” *Journal of Materials Research*, tom 5, pp. 2718-2722, 1990.
- [40] G. Mairesse, P. Roussel, R. Vannier, M. Anne i G. Nowogrocki, „Crystal structure determination of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$  -Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> polymorphs,” *Solid State Sciences*, tom 5, p. 861–869, 2003.
- [41] K. V. R. Prasad i K. B. R. Varma, „High temperature X-ray structural, thermal and dielectric characteristics of ferroelectric Bi<sub>2</sub>VO<sub>5.5</sub>,” *Journal of Materials Science*, tom 30, pp. 6345-6349, 1995.
- [42] O. Joubert, A. Jouanneaux i M. Ganne, „Crystal structure of low-temperature form of bismuth vanadium oxide determined by rietveld refinement of X-ray and neutron diffraction data ( $\alpha$ -Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>),” *Materials Research Bulletin*, tom 29, pp. 175-184, 1994.
- [43] M. Huvé, R. -N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse i G. V. Tendeloo, „From

- Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> to Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>10.66</sub>: the V<sup>V</sup>-V<sup>IV</sup> transformation in the aurivillius-type framework,” *Journal Of Materials Chemistry*, tom 6, pp. 1339-1345, 1996.
- [44] M. Touboul, J. Lokaj, L. Tessier, V. Kettman i V. Vrabel, „Structure of dibismuth vanadate Bi<sub>2</sub>VO<sub>5.5</sub>,” *Acta Crystallographica Section C*, tom 48, pp. 1176-1179, 1992.
- [45] K. Sooryanarayana, T. N. G. Row i K. B. R. Varma, „Crystal structure of ferroelectric Bi<sub>2</sub>VO<sub>5.5</sub>,” *Materials Research Bulletin*, tom 32, nr 12, pp. 1651-1656, 1997.
- [46] W. Zhou, D. A. Jefferson, H. He, J. Yuan i D. J. Smith, „Structural refinement of α-Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11-x</sub> (x = 0 and 0.33) using high-resolution electron microscopy,” *Philosophical Magazine Letters*, tom 75, nr 2, pp. 105-110, 1997.
- [47] A. A. Bush i Y. N. Venevtsev, „Crystals of new phase Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> system Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,” *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, tom 31, nr 5, pp. 1346-1348, 1986.
- [48] V. G. Osipian, L. M. Elbakyan, V. L. Elbakyan i P. B. Avakyan, „Layered bismuth vanadate ferroelctrics,” *Inorganic Materials*, tom 23, pp. 467-469, 1987.
- [49] V. N. Borisov, Y. M. Poplavko, P. B. Avakyan i V. G. Osipyan, „Phase transition in bismuth vanadate,” *Soviet Physics - Solid State*, tom 30, pp. 904-905, 1988.
- [50] R. N. Vannier, E. Pernot, M. Anne, O. Isnard, G. Nowogrocki i G. Mairesse, „Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> polymorph crystal structures related to their,” *Solid State Ionics*, tom 157, p. 147– 153, 2003.
- [51] K. V. R. Prasad i K. B. R. Varma, „Pyroelectric properties of Bi<sub>2</sub>VO<sub>5.5</sub> ceramic,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, tom 24, nr 10, p. 1858, 1991.
- [52] K. Shantha i K. B. R. Varma, „Fabrication and characterization of grain-oriented bismuth vanadate ceramics,” *Materials Research Bulletin*, tom 32, nr 11, pp. 1581-1591, 1997.
- [53] K. Shantha i K. B. R. Varma, „Frequency dependence of the dielectric properties of ferroelectric Bi<sub>2</sub>VO<sub>5.5</sub> ceramics,” *Solid State Ionics*, tom 99, pp. 225-231, 1997.
- [54] A. K. Jonscher, „Low-frequency dispersion in carrier-dominated dielectrics,” *Philosophical Magazine B*, tom 38, pp. 587-601, 1978.
- [55] A. K. Jonscher i D. C. Dube, „Low frequency dispersion in tri-glycyne sulphate,” *Ferroelectrics*, tom 17, pp. 533-536, 1978.
- [56] Z. Lu, J. P. Bonnet, J. Ravez i P. Hagemuller, „Correlation between low frequency dielectric dispersion (LFDD) and impedance relaxation in ferroelectric ceramic Pb<sub>2</sub>KNb<sub>4</sub>TaO<sub>15</sub>,” *Solid State Ionics*, tom 57, pp. 235-244, 1992.
- [57] T. A. Nealon, „Low-frequency dielectric responses in PMN-type ceramics,” *Ferroelectrics*, tom 76, pp. 377-382, 1987.
- [58] S. Mohan, K. S. Thind i G. Sharma, „Effect of Nd<sup>3+</sup> concentration on the physical and absorption properties of sodium-lead-borate glasses,” *Brazilian Journal of Physics*, tom 37, pp. 1306-1313, 2007.
- [59] W. L. Konijnendijk i J. M. Stevels, „Structure of Borate and Borosilicate Glasses,”

- w *Borate Glass: Structure, Properties and Applications*, New York, Plenum Press, 1978, p. 259.
- [60] G. D. Chryssikos i E. I. Kamitsos, „Borate structures by vibrational spectroscopy,” w *Borate Glasses, Crystals and Melts*, Sheffield, UK, Society of Glass Technology, 1997, pp. 128-139.
- [61] J. Krogh-Moe, „Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses,” *Physics and Chemistry of Glasses*, tom 6, pp. 46-54, 1965.
- [62] B. Sumalatha, I. Omkaram, T. R. Rajavardhana i C. L. Raju, „Alkaline earth zinc borate glasses doped with  $\text{Cu}^{2+}$  ions studied by EPR, optical and IR techniques,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 357, pp. 3143-3152, 2011.
- [63] M. Santiago, J. Marcazzó, C. Grasselli, A. Lavat, P. Molina, F. Spano i E. Caselli, „Thermo- and radioluminescence of undoped and Dy-doped strontium borates prepared by sol-gel method,” *Radiation Measurements*, tom 46, pp. 1488-1491, 2011.
- [64] D. W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borelli, W. H. Dumbaugh i D. L. Weidman, „Nonlinear optical susceptibilities of high-index glasses,” *Applied Physics Letters*, tom 54, pp. 1293-1295, 1989.
- [65] C. Stehle, C. Vira, D. Hogan, S. Feller i M. Affatigato, „Optical and physical properties of bismuth borate glasses related to structure,” *Physics and Chemistry of Glasses*, tom 39, pp. 83-86, 1998.
- [66] E. Culea, L. Pop, P. Pascuta i M. Bosca, „Novel bismuth–lead–silver glasses and glass ceramics doped with neodymium ions,” *Journal of Molecular Structure*, tom 924-926, pp. 192-195, 2009.
- [67] A. Agarwal, V. P. Seth, P. S. Gahlot, S. Khasa i P. Chand, „Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on EPR, optical transmission and DC conductivity of vanadyl doped alkali bismuth borate glasses,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, tom 64, pp. 2281-2288, 2003.
- [68] D. Rajesh, Y. C. Ratnakaram, M. Seshadri, A. Balakrishna i T. S. Krishna, „Structural and luminescence properties of  $\text{Dy}^{3+}$  ion in strontium lithium bismuth borate glasses,” *Journal of Luminescence*, tom 132, pp. 841-849, 2012.
- [69] H. Hirashima, M. Mitsuhashi i T. Yoshida, „Electrical Conduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  Glasses,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, tom 90, pp. 411-419, 1982.
- [70] A. Gosh i B. K. Chaudhuri, „DC conductivity of  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 83, pp. 151-161, 1986.
- [71] H. Hirashima, H. Kurokawa, K. Mizobuchi i T. Yoshida, „Electrical conductivity of vanadium phosphate glasses containing ZnO or  $\text{GeO}_2$ ,” *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology*, tom 61, pp. 151-156, 1988.
- [72] T. Sankarappa, M. P. Kumar, G. B. Devidas, N. Nagaraja i R. Ramakrishnareddy, „AC conductivity and dielectric studies in  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{TeO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{CoO}$ - $\text{TeO}_2$  glasses,” *Journal of Molecular Structure*, tom 889, pp. 308-315, 2008.
- [73] K. B. R. Varma, M. V. Shankar i G. N. Subbanna, „Structural and dielectric

- characteristics of strontium tetraborate-bismuth vanadate glass-ceramics,” *Materials Research Bulletin*, tom 31, nr 5, pp. 475-482, 1996.
- [74] M. V. Shankar i K. B. R. Varma, „Crystallization of ferroelectric bismuth vanadate in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SrB}_4\text{O}_7$  glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 226, pp. 145-154, 1997.
- [75] G. K. Williamson i W. H. Hall, „X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram,” *Acta Metallurgica*, tom 1, pp. 22-31, 1953.
- [76] H. P. Klug. i L. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, New York: John Wiley & Sons, 1974, pp. 618-708.
- [77] Z. Bojarski i E. Łągiewka, Rentgenowska analiza strukturalna, Warszawa: PWN, 1988, pp. 311-327.
- [78] „Novtherm-HT High Temperature Control Systems,” w *User manual*, Hundsangen, Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, 2011.
- [79] J. R. Macdonald, „Comparison of the universal dynamic response power-law fitting model for conducting systems with superior alternative models,” *Solid State Ionics*, tom 133, pp. 79-97, 2000.
- [80] A. K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, London: Chelsea Dielectrics Press, 1983.
- [81] S. R. Elliot, „A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors,” *Advances in Physics*, tom 36, nr 2, pp. 135-218, 1987.
- [82] P. Thongbai, S. Tangwanchaoen, T. Yamwong i S. Maensiri, „Dielectric relaxation and dielectric response mechanism in (Li, Ti)-doped NiO ceramics,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, tom 20, nr 39, p. 395227, 2008.
- [83] W. Bogusz i F. Krok, Elektryczność stała, Warszawa: WNT, 1995.
- [84] R. J. Barczyński, P. Król i L. Murawski, „Ac and dc conductivities in  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses containing alkaline ions,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 356, pp. 1965-1967, 2010.
- [85] R. J. Barczyński, Mieszane przewodnictwo polaronowo-jonowe szkieł tlenkowych, Politechnika Gdańska monografie 89, 2008.
- [86] J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, II red., New Jersey: Wiley, 1987.
- [87] I. Das, S. Chanda, A. Dutta, S. Banerjee i T. P. Sinha, „Dielectric relaxation of  $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  (R=Dy, Er, x=0, 0.5),” *Journal of Alloys and Compounds*, tom 571, pp. 56-62, 2013.
- [88] A. K. Jonscher, „The 'universal' dielectric response,” *Nature*, tom 267, p. 673, 1977.
- [89] A. K. Jonscher, The Universal Dielectric Response: A Review of Data their New Interpretation, London: Chelsea Dielectrics Group, 1978.
- [90] W. K. Lee, J. F. Liu i A. S. Nowick, „Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality,” *Physical Review Letters*, tom 67, p. 1559, 1991.



- [91] B. S. Lim, A. V. Vaysleyb i A. S. Nowick, „Nature of the constant-loss dielectric response of various crystals and glasses,” *Applied Physics A*, tom 56, nr 1, pp. 8-14, 1993.
- [92] H. Jain i S. Krishnaswami, „Composition dependence of frequency power law of ionic conductivity of glasses.,” *Solid State Ionics*, tom 105, pp. 129-137, 1998.
- [93] A. S. Nowick, A. V. Vaysleyb i W. Liu, „Identification of distinctive regimes of behaviour in the ac electrical response of glasses,” *Solid State Ionics*, tom 105, pp. 121-128, 1998.
- [94] S. Kumar i K. B. R. Varma, „Dielectric relaxation in bismuth layer-structured BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ferroelectric ceramics,” *Current Applied Physics*, tom 11, pp. 203-210, 2011.
- [95] V. Sherman, A. Tagantsev, N. Setter, D. Iddles i T. Price, „Ferroelectric-dielectric tunable composites,” *Journal of Applied Physics*, nr 99, p. 074104, 2006.
- [96] R. J. Barczyński, „Nonlinear impedance as possible result of ion–polaron interaction in Cu<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 356, p. 1962, 2010.
- [97] J. R. Wilson, D. T. Schwartz i S. B. Adler, „Nonlinear electrochemical impedance spectroscopy for solid oxide fuel cell cathode materials.,” *Electrochimica Acta*, tom 51, pp. 1389-1402, 2006.
- [98] T. Kadyk, R. Hanke-Rauschenbach i K. Sundmacher, „Nonlinear frequency response analysis of PEM fuel cells for diagnosis of dehydration, flooding and CO-poisoning.,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, tom 1, nr 630, pp. 19-27, 2009.
- [99] M. Kiel, O. Bohlen i D. Sauer, „Harmonic analysis for identification of nonlinearities in impedance spectroscopy.,” *Electrochimica Acta*, tom 53, pp. 7367-7374, 2008.
- [100] E. Gaganidze, R. Heidinger, J. Halbritter i H. Schneidewind, „Nonlinear surface impedance  $Z(T, f, Hrf)$  of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> thin films,” *Physica C*, tom 372-376, pp. 511-514, 2002.
- [101] N. A. Szreder, P. Kupracz, M. Przeźniak-Welenc, J. Karczewski, M. Gazda i R. Barczyński, „Nonlinear and linear impedance of bismuth vanadate ceramics and its relation to structural properties,” *Solid State Ionics*, tom 271, pp. 86-90, 2015.
- [102] S. Kielich, *Molekularna optyka nieliniowa*, Warszawa-Poznań: PWN, 1977.
- [103] A. Chełkowski, *Fizyka dielektryków*, Warszawa: PWN, 1979.
- [104] Y. Ishibashi, „Nonlinear Dielectric Spectroscopy,” *Journal of the Korean Physical Society*, tom 32, pp. S407-S410, 1998.
- [105] J. S. Rzoska i V. P. Zhelezny, „NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry,” w *Eds. In Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2004.
- [106] J. Małecki, w *Molecular Interactions*, tom 3, New York, Wiley, 1982.

- [107] J. Małecki, J. Nowak, J. Liszi i Z. Varga-Puchony, „Dielectric studies of association of alcohols with steric hindrances.,” *Polish Journal of Chemistry*, tom 65, pp. 1773-1783, 1991.
- [108] A. Piekara, „The phenomena of molecular orientation in polar liquids and their solutions.,” *Acta Physica Polonica*, tom 10, pp. 37–68 (Part I) i 107-140 (Part II), 1950.
- [109] B. Sawyer i C. H. Tower, „Rochelle salt as a dielectric.,” *Physical Review*, tom 35, p. 269, 1930.
- [110] W. J. Merz, „Double hysteresis loop of BaTiO<sub>3</sub> at the Curie point.,” *Physical Review*, tom 91, p. 513, 1953.
- [111] E. Fatuzzo i W. J. Merz, *Ferroelectricity.*, Amsterdam: North-Holland, 1967.
- [112] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena.*, Oxford: Clarendon, 1971.
- [113] J. A. Gonzalo, „Set of experimental critical exponents for ferroelectric triglycine sulfate.,” *Physical Review Letters*, tom 21, p. 749, 1968.
- [114] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1973.
- [115] S. Murugavel i B. Roling, „Application of nonlinear conductivity spectroscopy to ion transport in solid electrolytes,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 351, pp. 2819-2824, 2005.
- [116] R. J. Barczyński i L. Murawski, „Nonlinear impedance in oxide glasses containing single and mixed alkali ions,” *Solid State Ionics*, tom 225, p. 359–362, 2012.
- [117] R. -P. Kapsch, M. Diestelhorst i H. Beige, „Small signal amplification caused by nonlinear dielectric properties of TGS.,” *Ferroelectrics*, tom 208-209, pp. 257-272, 1998.
- [118] Y. Cho, Y. Hiranaga, K. Fujimoto, Y. Wagatsuma i A. Onoe, „Fundamental study on ferroelectric data storage with the density above 1 Tbit /inch<sup>2</sup> using congruent lithium tantalate.,” *Integrated Ferroelectrics*, tom 61, pp. 77-81, 2004.
- [119] K. Tanaka, Y. Kurihashi, T. Uda, Y. Daimon, N. Odagawa, R. Hirose, Y. Hiranaga i Y. Cho, „Scanning nonlinear dielectric microscopy nano-science and technology for next generation high density ferroelectric data storage.,” *Japanese Journal of Applied Physics*, tom 47, pp. 3311-3325, 2008.
- [120] P. K. Petrov i N. M. Alford, „Tunable dielectric resonator with ferroelectric element.,” *Electronics Letters*, tom 37, nr 17, pp. 1066-1067, 2001.
- [121] J. Bellotti, E. Akdogan, A. Safari, W. Chang i S. Kirchoefer, „Tunable dielectric properties of BST thin films for RF/MW passive components.,” *Integrated Ferroelectrics*, tom 49, pp. 113-122, 2002.
- [122] T. S. Kalkur, C. Cotey, K. Chen i S. Sun, „ Tunable voltage controlled oscillator with high dielectric constant materials.,” *Integrated Ferroelectrics*, tom 56, pp. 1123-1129, 2003.

- [123] M. Jain, N. K. Karan, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, F. A. Miranda i F. W. Van-Keuls, „ $\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$  thin films for high-frequency phase shifter applications,” *Applied Physics Letters*, tom 85, pp. 275-277, 2004.
- [124] S. J. Patwe, A. Patra, R. Dey, A. Roy, R. M. Kadam, S. N. Achary i A. K. Tyagi, „Probing the Local Structure and Phase Transitions of  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ -Based Fast Ionic Conductors by Combined Raman and XRD Studies,” *Journal of the American Ceramic Society*, tom 96, nr 11, p. 3448–3456, 2013.
- [125] H. Jain i O. Kanert, *Defects in Insulating Materials*, Singapore: World Scientific, 1993, pp. 274-294.
- [126] N. Kumari, S. B. Krupanidhi i K. B. R. Varma, „Dielectric, impedance and ferroelectric characteristics of c-oriented bismuth vanadate films grown by pulsed laser deposition,” *Materials Science and Engineering*, tom 138, pp. 22-30, 2007.
- [127] S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama i Y. Wada, „Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene,” *Journal of Applied Physics*, tom 62, pp. 3339-, 1987.
- [128] K. L. Ngai i C. León, „Cage decay, near constant loss, and crossover to cooperative ion motion in ionic conductors: Insight from experimental data,” *Physical Review B*, tom 66, p. 064308, 2002.
- [129] N. F. Mott, „Conduction in glasses containing transition metal ions,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 1, pp. 1-17, 1968.
- [130] N. F. Mott, *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford: Clarendon Press, 1979.
- [131] L. Murawski, „Transport nośników ładunku w szklach z tlenkami metali przejściowych,” *Zeszyty Politechniki Gdańskiej*, 1993.