



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

**WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ  
I MATEMATYKI STOSOWANEJ**

Imię i nazwisko autora rozprawy: Ariel Lenarciak  
Dyscyplina naukowa: Fizyka

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Tytuł rozprawy w języku polskim:

„Właściwości elektryczne i magnetyczne szkła  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{PbO}$ ”

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

“Electrical and magnetic properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{PbO}$  glass”

Promotor

*podpis*

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

Gdańsk, rok 2019

## OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Ariel Lenarciak

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody~~\* na bezpłatne korzystanie z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

„Właściwości elektryczne i magnetyczne szkła  $Fe_2O_3 - SiO_2 - PbO$ ”  
do celów naukowych lub dydaktycznych.<sup>1</sup>

Gdańsk, dnia 07.11.2019

.....  
*podpis doktoranta*

Świadomy odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. z 2006 r., nr 90, poz. 631) i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2012 r., poz. 572 z późn. zm.),<sup>2</sup> a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr hab. inż. Ryszardem Janem Barczyńskim, prof. nadzw. PG.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami zgodnie z art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia 07.11.2019

.....  
*podpis doktoranta*

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody~~\* na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej, Pomorskiej Bibliotece Cyfrowej oraz poddawania jej procesom weryfikacji i ochrony przed przywłaszczeniem jej autorstwa.

Gdańsk, dnia 07.11.2019

.....  
*podpis doktoranta*

\*) niepotrzebne skreślić

---

1 Zarządzenie Rektora Politechniki Gdańskiej nr 34/2009 z 9 listopada 2009 r., załącznik nr 8 do instrukcji archiwalnej PG.

2 Ustawa z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym: Rozdział 7 Odpowiedzialność dyscyplinarna doktorantów, Art. 226.

## Streszczenie

Szkło  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$  wydaje się być obiecującym materiałem do zastosowań w urządzeniach elektrycznych takich jak rdzenie cewek, czujniki pola magnetycznego oraz mikrotransformatory. Jest to spowodowane korzystnymi właściwościami takimi jak stosunkowo wysoka rezystywność oraz w miarę duża przenikalność magnetyczna. Pierwsza wymieniona cecha skutkuje brakiem strat energii na prądy wirowe. Natomiast druga cecha oznacza potencjalną przydatność materiału do zastosowań na rdzenie magnetyczne. Powszechnie stosowanymi w technice materiałami o podobnych właściwościach magnetycznych i elektrycznych do omawianych szkieł są ferryty. Szkiełka tlenkowe posiadające strukturę amorficzną mogą wykazywać inne cechy, być może korzystniejsze w niektórych zastosowaniach niż ferryty, a przez to rozszerzyć pulę dostępnych materiałów o nowych właściwościach.

Wytworzono próbki szkła tlenkowego o składzie:  $x \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-(}50\text{-}x\text{) PbO}$ , gdzie  $x=12,5; 15; 17,5$  za pomocą dwóch metod, to jest metody szybkiego chłodzenia i tradycyjnej metody wytopu. W toku pracy potwierdzono amorficzną strukturę wytworzonych próbek. Próbki poddano badaniom magnetyzacji stałoprądowej, spektroskopii impedancyjnej, skaningowej mikroskopii elektronowej wraz z spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, mikroskopii sił atomowych, mikroskopii sił magnetycznych, skaningowej kalorymetrii różnicowej, termograwimetrii, dylatometrii, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oraz dyfraktometrii rentgenowskiej.

Zaproponowano mechanizmy przewodzenia elektrycznego w badanym szkłe oraz uzyskano parametry procesu przewodnictwa elektrycznego. Zmierzono magnetyzację w funkcji pola magnetycznego i otrzymano pętle histerezy magnetycznej. Wyznaczono także temperatury zeszklenia próbek oraz ich współczynnik rozszerzalności termicznej. Przeanalizowano wpływ metody wytopu na strukturę, właściwości elektryczne i magnetyczne badanego szkła. Zaproponowano także wyjaśnienie niemonotonicznej zmiany przewodnictwa elektrycznego i magnetyzacji wraz ze wzrostem koncentracji tlenku żelaza przez klasterowanie jonów żelaza.

## **Słowa kluczowe**

Szkło krzemionkowo–żelazowo–ołowiowe, spektroskopia impedancyjna, właściwości elektryczne, właściwości magnetyczne, właściwości termiczne, klasterowanie



## Abstract

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$  glass seems to be a good material for applications in electrical devices such as coils, magnetic field sensors and microtransformers. This is due to desirable properties such as high electrical resistivity and relatively high permeability. The first feature causes the lack of energy losses on eddy currents. The second feature leads to usefulness for applications on magnetic cores. Commonly used materials with similar magnetic and electrical properties are ferrites. Oxidic glasses having the amorphous structure may exhibit other, perhaps more advantageous, features than ferrites and thus expand of quantity available materials with new properties.

Glass samples with compositions:  $x \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{SiO}_2\text{-(}50\text{-}x\text{) PbO}$ , where  $x = 12.5; 15; 17.5$  were prepared by two methods i.e. twin roller fast cooling and traditional melt-quenching technique. The amorphous structure of the produced samples was confirmed. The samples were subjected to constant current magnetization, impedance spectroscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, atomic force microscopy, magnetic force microscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, dilatometry, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffractometry.

As a result of the analysis electric conducting mechanisms in the researched glass were proposed and the parameters of the electrical conductivity process were obtained. The magnetization was measured as a function of the magnetic field and magnetic hysteresis loops were obtained. The glass transition temperatures of the samples and their thermal expansion coefficient were also determined. The influence of the melting method on the structure, electrical and magnetic properties of the studied glass were analyzed. Explanation of the non-monotonic changes in electrical conductance and magnetization with the increase in concentration of the iron oxide by the clustering of the iron ions has been proposed.

## **Keywords**

Silica–iron–lead oxide glass, impedance spectroscopy, electrical properties, magnetic properties, thermal properties, clustering

## Spis treści

Streszczenie.....	3
Słowa kluczowe.....	4
Abstract.....	5
Keywords.....	6
Podziękowania.....	8
Wykaz oznaczeń i skrótów.....	9
Cel pracy.....	13
1. Wybrane właściwości elektryczne i magnetyczne szkieł tlenkowych zawierających żelazo .....	15
1.1. Wybrane właściwości magnetyczne.....	15
1.2. Mechanizmy przewodzenia szkieł tlenkowych zawierających żelazo.....	17
1.2.1. Przeskok elektronów przez skorelowane bariery potencjału.....	19
1.2.2. Hopping małych polaronów.....	20
1.2.3. Hopping dużych polaronów.....	23
2. Podstawy stosowanych metod badawczych.....	25
2.1. Dyfraktometria rentgenowska (XRD ang. X-ray Diffraction).....	25
2.2. Badania mikroskopowe skaningowym mikroskopem elektronowym SEM (ang. Scanning Electron Microscope).....	26
2.3. Skaningowa kalorymetria różnicowa DSC.....	29
2.4. Badania dylatometryczne.....	30
2.5. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy).....	31
2.6. Pomiary magnetyzacji stałoprądowej.....	33
2.7. Mikroskopia sił atomowych AFM (ang. Atomic Force Microscope) oraz Mikroskopia sił magnetycznych MFM (ang. Magnetic Force Microscope).....	35
2.8. Spektroskopia impedancyjna.....	36
3. Technika preparatyki i pomiarów.....	43
3.1. Metody wytwarzania szkła.....	43
3.2. Metodyka wykonywania pomiarów.....	48
4. Podstawowe właściwości strukturalne i termiczne szkła krzemionkowo-żelazowo- ołowiowego.....	53
4.1. Badania struktury za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej.....	53
4.2. Topografia powierzchni zobrazowana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej.....	54
4.3. Właściwości termiczne szkła krzemionkowo-żelazowo-ołowiowego według badań skaningową kalorymetrią różnicową i termogravimetrią.....	58
4.4. Dylatometryczne badania rozszerzalności temperaturowej.....	66
4.5. Badania struktury próbki rekrytalizowanej.....	68
4.6. Pomiar stanów walencyjnych rentgenowską spektroskopią fotoelektronów XPS.....	70
4.7. Podsumowanie badań struktury i właściwości termicznych szkła krzemionkowo- żelazowo-ołowiowego.....	72
5. Właściwości magnetyczne szkła krzemionkowo-żelazowo-ołowiowego.....	75
5.1. Pomiary magnetyzacji stałoprądowej.....	75
5.2. Pomiary magnetyzacji stałoprądowej próbki rekrytalizowanej.....	79
5.3. Obrazowanie struktury magnetycznej metodą MFM.....	80
5.4. Podsumowanie zbadanych właściwości magnetycznych szkła krzemionkowo-	

żelazowo–ołowiowego.....	82
6. Właściwości elektryczne szkła krzemionkowo–żelazowo–ołowiowego.....	85
6.1. Przewodnictwo właściwe szkła krzemionkowo–żelazowo–ołowiowego.....	85
6.2. Dopasowanie uniwersalnej odpowiedzi dynamicznej UDR do przewodności.....	94
6.3 Przewodność stałoprądowa.....	98
6.4. Podsumowanie właściwości elektrycznych szkła krzemionkowo–żelazowo– ołowiowego.....	102
7. Wnioski.....	103
BIBLIOGRAFIA.....	107
SPIS TABEL.....	114
SPIS RYSUNKÓW.....	114

## Podziękowania

Składam podziękowania za pomoc przy przeprowadzonych badaniach oraz cenne wskazówki i korekty dr inż. Natalii Annie Wójcik, dr inż. Piotrowi Kupraczowi, dr inż. Kubie Karczewskiemu, dr inż. Marcinowi Łapińskiemu, dr inż. Marcie Prześniak–Welenc, dr inż. Aleksandrze Mielewczyk–Gryń, mgr inż. Judycie Strychalskiej–Nowak, mgr inż. Zuzannie Ryżyńskiej, mgr Sergey'owi Shevyrtalovi, prof. dr hab. inż. Leonowi Murawskiemu, prof. dr hab. inż. Marii Gaździe oraz mojemu promotorowi dr hab. inż. Ryszardowi Janowi Barczyńskiemu. A także mgr Witoldowi Lizakowi i mgr Marcinowi Stiburskiemu za pomoc przy wytopie szkła.

## Wykaz oznaczeń i skrótów

- ACMS – (ang. Alternating Current Measurement System) system pomiaru własności fizycznych przy prądzie zmiennym, przy czym jest to nazwa używanej metody;
- AFM – (ang. Atomic Force Microscope) mikroskop sił atomowych;
- $B_{FWHM}$  – poszerzenie linii dyfrakcyjnej mierzone w połowie jej maksymalnego natężenia, z której wyznacza się rozmiar kryształitu [rad];
- C – pojemność kondensatora z dielektrykiem [F];
- $C_0$  – pojemność kondensatora próżniowego [F];
- CBH – (ang. Correlated Barrier Hopping) termicznie aktywowany przeskok elektronu przez barierę potencjału;
- $C_J$  – stosunek ilości jonów o wyższej walencyjności do całkowitej ilości jonów [–];
- c – prędkość światła w próżni [ $m s^{-1}$ ];
- D – średnia wielkość kryształitów [Å];
- DSC – (ang. Differential Scanning Calorimetry) skaningowa kalorymetria różnicowa;
- $d_{hkl}$  – odległość pomiędzy równoległymi płaszczyznami krystalograficznymi [Å];
- $E_A$  – energia aktywacji procesu przewodnictwa elektrycznego [eV];
- $E_B$  – energia wiązania elektronu w atomie [eV];
- EDS, EDX – (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego;
- $E_K$  – energia wybitego fotoelektronu [eV];
- e – ładunek elektryczny elektronu [C];
- emu – jednostka magnetycznego momentu dipolowego w układzie jednostek m.in. CGS Gaussa;
- f – częstotliwość prądu [Hz];
- h – godzina;
- h – stała Plancka [eV s];
- $\hbar$  – zredukowana stała Plancka [eV s];
- $I_0$  – prąd ładowania doskonałego kondensatora próżniowego [A];
- $Im\sigma$  – część urojona przewodności [ $S cm^{-1}$ ];
- IS – (ang. Impedance Spectroscopy) spektroskopia impedancyjna;
- $i_0$  – amplituda prądu [A];
- $i_s$  – prąd strat [A];
- $i(\omega, t)$  – płynący prąd [A];
- j – jednostka urojona  $j^2 = -1$ ;
- K – stała Scherrera, a mówiąc ściśle współczynnik Scherrera, który zależy od użytego dyfraktometru i należy go zmierzyć doświadczalnie dla używanego dyfraktometru [–];
- $k_B$  – stała Boltzmanna [ $eV K^{-1}$ ];
- l – długość materiału przez, który płynie prąd [m];
- $M_{DC}$  – magnetyzacja przeliczona na masę próbki mierzona w stałych polach magnetycznych [ $emu g^{-1}$ ],

[J T<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>];

MFM – (ang. Magnetic Force Microscope) mikroskop sił magnetycznych;

M<sub>M</sub> – magnetyzacja masowa [A m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>], [emu g<sup>-1</sup>];

M<sub>V</sub> – Magnetyzacja zwana też namagnesowaniem lub magnetyzacją objętościową [A m<sup>-1</sup>], [emu cm<sup>-3</sup>];

m – masa próbki [kg];

m<sub>0</sub> – masa spoczynkowa elektronu [kg];

mol% – procent molowy;

n – rząd prążka w widmie rentgenowskim [-];

OLP – (ang. Overlapping Large Polaron) Przeskok dużych polaronów;

P – polaryzacja elektryczna [C m<sup>-2</sup>];

PPMS – (ang. Physical Property Measurement System) system pomiarowy właściwości fizycznych,

tj. ciepła właściwego, oporu elektrycznego i podatności magnetycznej;

p – elektryczny moment dipolowy [C m];

p<sub>e</sub> – pęd elektronu [kg m s<sup>-1</sup>];

QMT – (ang. Quantum Mechanical Tunnelling) kwantowo–mechaniczne tunelowanie elektronu;

R – rezystancja [Ω];

Reσ – część rzeczywista przewodności [S cm<sup>-1</sup>];

R<sub>e</sub> – średnia droga przeskoku elektronu [Å];

R<sub>p</sub> – średnia odległość przeskoku polaronu [Å];

r<sub>0</sub> – promień polaronu [Å];

r<sub>p</sub> – promień studni potencjału wytworzonej przez przesunięcie atomów [Å];

rpm – (ang. revolutions per minute) obrotów na minutę;

S – pole powierzchni przekroju próbki materiału [m<sup>2</sup>];

SEM – (ang. Scanning Electron Microscope) skaningowy mikroskop elektronowy;

SP – (ang. Small Polaron Hopping) przeskok małych polaronów.

s – eksponentalny wykładnik, wielkość bezwymiarowa [-];

T – temperatura [K];

T<sub>g</sub> – temperatura przejścia szklanego czyli zeszklenia [K];

TGA – (ang. Thermo–Gravimetric Analysis) termogravimetria;

U – napięcie [V];

UDR – (ang. Universal Dielectric Response) uniwersalna odpowiedź dielektryczna;

u<sub>0</sub> – amplituda napięcia [V];

u(ω,t) – napięcie sinusoidalne przyłożone do badanego obiektu [V];

V – objętość próbki [m<sup>3</sup>];

W<sub>D</sub> – średnia energia nieuporządkowania [eV];

W<sub>H</sub> – Bariera potencjału po nałożeniu się na siebie dużych polaronów [eV];

W<sub>HA</sub> – energia aktywacji transportu polaronów [eV];

W<sub>Ho</sub> – Wartość bariery potencjału bez nakładania się potencjału polaronowego [eV];

W<sub>M</sub> – wartość bariery energetycznej dzielącej dwie studnie potencjału nieskończenie odległe od siebie [eV];



$W_p$  – energia wiązania polaronu [eV];  
 $X$  – reaktancja [ $\Omega$ ];  
XPS – (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy) rentgenowska spektroskopia fotoelektronów;  
XRD – (ang. X-ray Diffraction) dyfraktometria rentgenowska;  
 $Z$  – impedancja [ $\Omega$ ];  
 $\alpha$  – stała zaniku funkcji falowej elektronu [ $\text{\AA}^{-1}$ ] czyli odwrotność promienia Bohra stanu zlokalizowanego;  
 $\Delta C$  – przyrost pojemności elektrycznej po umieszczeniu w nim dielektryka [F];  
 $\Delta i$  – dodatkowy prąd płynący przez idealny kondensator na skutek obecności doskonałego dielektryka [A];  
 $\Delta W$  – wartość energii o jaką obniża się bariera potencjału z powodu nałożenia się potencjałów pochodzących od dwóch sąsiadujących ze sobą stanów [eV];  
 $\delta$  – kąt strat [rad];  
 $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni [ $\text{F m}^{-1}$ ];  
 $\epsilon_{DC}$  – względna statyczna przenikalność elektryczna to jest dla 0 Hz, czasem oznaczana jako  $\epsilon_s$  [-];  
 $\epsilon_p$  – względna polaronowa przenikalność elektryczna [-];  
 $\epsilon_R$  – względna przenikalność elektryczna [-];  
 $\epsilon_\infty$  – względna przenikalność elektryczna dla wysokiej częstotliwości [-];  
 $\epsilon'$ ;  $\text{Re}\epsilon$  – część rzeczywista względnej przenikalności elektrycznej [-];  
 $\epsilon''$ ;  $\text{Im}\epsilon$  – część urojona względnej przenikalności elektrycznej, współczynnik strat [-];  
 $\Theta$  – kąt odbłyску w dyfraktometrii rentgenowskiej [ $^\circ$ ] lub [rad];  
 $\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego [ $\text{\AA}$ ];  
 $\lambda_e$  – długość fali elektronu [m];  
 $\mu$  – magnetyczny moment dipolowy [ $\text{A m}^2$ ], [emu];  
 $\nu$  – częstotliwość padającego fotonu [Hz];  
 $\nu_0$  – częstotliwość fononów [Hz];  
 $\nu_{el}$  – częstotliwość elektronowa [Hz];  
 $\rho$  – gęstość próbki [ $\text{kg m}^{-3}$ ];  
 $\sigma$  – przewodność [ $\text{S cm}^{-1}$ ];  
 $\sigma_0$  – stała [ $\text{S K cm}^{-1}$ ];  
 $\sigma_{AC}$  – przewodność zmiennoprądowa [ $\text{S cm}^{-1}$ ];  
 $\sigma_{DC}$  – przewodność stałoprądowa [ $\text{S cm}^{-1}$ ];  
 $\tau$  – czas relaksacji [s];  
 $\tau_0$  – stały charakterystyczny czas relaksacji [s];  
 $\Phi_{SP}$  – praca wyjścia elektronu z materiału analizatora w rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów [eV];  
 $\phi$  – kąt przesunięcia fazowego między napięciem a prądem [rad];  
 $\chi$  – podatność elektryczna [-];  
 $\chi'$ ;  $\text{Re}\chi$  – część rzeczywista podatności elektrycznej [-];  
 $\chi''$ ;  $\text{Im}\chi$  – część urojona podatności elektrycznej, współczynnik strat [-];  
 $\psi$  – kąt stratności [rad];  
 $\omega$  – częstość przyłożonego prądu zmiennego [ $\text{s}^{-1}$ ];

$\omega_0$  – częstość drgań sieci szkła [ $s^{-1}$ ];

$\omega_D$  – częstość Debye'a [ $s^{-1}$ ];



## Cel pracy

Właściwości elektryczne szkieł tlenkowych zawierających metale przejściowe badano już od lat 70 XX wieku [1–11]. Materiały te zawierają tlenek szkłotwórczy lub tlenek warunkowo szkłotwórczy. Tlenkami szkłotwórczymi są  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_5$ . Tworzywa takie mogą zawierać także modyfikator taki jak  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ . Tlenki metali przejściowych mogą pełnić rolę zarówno modyfikatora jak i tlenku warunkowo szkłotwórczego. Z racji budowy struktury elektronowej metale przejściowe mogą znajdować się na różnym stopniu utleniania. Na właściwości elektryczne wpływa stosunek walencyjności jonu metalu przejściowego (na przykład żelaza  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ). Fakt ten ma zasadnicze znaczenie w procesie przewodzenia prądu [12]. Takie szkła wykazują elektronowy mechanizm przewodzenia prądu elektrycznego [13–17] i dość niskie przewodnictwo w temperaturach pokojowych. Różny stan walencyjny metalu przejściowego może mieć także wpływ na właściwości magnetyczne.

Materiały amorficzne zawierające tlenek żelaza mogą wykazywać właściwości ferromagnetyczne, tak jak próbki wytworzone przez D. Yousefi i in. [18]. Szkła tlenkowe można wytwarzać za pomocą różnych metod takich jak: tradycyjny wytop, metoda szybkiego chłodzenia oraz metoda zol–żel [19]. Średni stosunek walencyjności jonów metalu przejściowego ustala się podczas wytwarzania szkła i zależy od temperatury i metody wytopu. Wpływa na niego atmosfera w jakiej znajduje się próbka podczas wytwarzania [20; 21]. Szkła mogą zawierać różne fazy amorficzne. Nie da się ich wykryć za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej, lecz mogą być zaobserwowane przy użyciu zaawansowanych metod mikroskopowych.

Powszechnie stosowanymi w technice materiałami zawierającymi tlenek żelaza są ferryty zaliczane do ceramiki. Szkła tlenkowe posiadające strukturę amorficzną mogą wykazywać inne właściwości elektryczne i magnetyczne niż ferryty, a przez to rozszerzyć pulę dostępnych materiałów o nowych właściwościach.

Celem pracy było:

- \* zbadanie wpływu metody wytwarzania na właściwości szkła  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$  wytwarzanego dwiema różnymi metodami to znaczy za pomocą szybkiego chłodzenia oraz tradycyjnej metody wytopu;
- \* zbadanie, analiza i porównanie właściwości elektrycznych i magnetycznych szkła  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$  wytwarzanego dwiema różnymi metodami;
- \* ustalenie wpływu temperatury wytopu na właściwości magnetyczne i elektryczne badanego szkła.

# 1. Wybrane właściwości elektryczne i magnetyczne szkieł tlenkowych zawierających żelazo

## 1.1. Wybrane właściwości magnetyczne

Literatura na temat właściwości magnetycznych szkła  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$  jest dosyć uboga. Autorzy prac na temat właściwości magnetycznych materiałów tlenkowych zawierających krzem, tlen, żelazo i ołów koncentrowali się głównie na właściwościach szkło-ceramiki, a nie szkła [22–25]. Jest to spowodowane zapewne tym iż szkło-ceramika posiada zwykle większą pozostałość magnetyczną oraz koercję niż szkło tlenkowe uzyskane z tych samych substratów [18; 26]. D. Yousefi i inni [18] zaobserwowali ferromagnetyczne właściwości szkło-ceramiki  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  wytwarzanej metodą szybkiego chłodzenia przy użyciu dwóch stalowych płyt chłodzących. W pracy tej zastosowano także późniejszą obróbkę cieplną to znaczy wygrzewanie i zauważono wzrost szerokości pętli histerezy wraz ze zwiększeniem czasu poddawania materiału obróbce termicznej. Autorzy uznali, że jest to spowodowane wytworzeniem się fazy  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_9$ . Podczas badań próbki o składzie 25  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-10 SiO}_2\text{-20 B}_2\text{O}_3\text{-45 BaO}$  za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej nie wykryto refleksów zupełnie tak samo jak w próbkach amorficznych. Jednocześnie zauważono, że materiał ten jest ferromagnetyczny, dlatego też uznano, iż zawiera krystalicity niewykrywalne za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej oraz mikroskopii elektronowej. Stwierdzono także, że spośród próbek  $(25+x)\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-10 SiO}_2\text{-20 B}_2\text{O}_3\text{-(45-x) BaO}$  tylko ta o składzie 25  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-10 SiO}_2\text{-20 B}_2\text{O}_3\text{-45 BaO}$  wydaje się być całkowicie amorficzna bez jakichkolwiek faz krystalicznych. Autorzy ci sugerowali, iż w badanych materiałach można osiągnąć różne pożądane właściwości magnetyczne takie jak koercja czy remanencja dostosowane do potrzeb. Osiągnąć to można przez poddanie danego materiału procesowi wygrzewania w określonej temperaturze w zadanym czasie. Jest to niewątpliwe cecha, która daje wiele możliwości zastosowań szkieł zawierających metale przejściowe. Z kolei R. J. Barczyński oraz N. A. Wójcik i inni [27] wykryli ferromagnetyczne właściwości wygrzewanych próbek szkła  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$ . W materiale zawierającym ponad 15 mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  znaleźli oni krystaliczne nanogranule o rozmiarze  $40 \div 400$  nm. Pozostałe wytworzone przez nich próbki nie były krystaliczne i zawierały amorficzne granule w osnowie innej fazy amorficznej. Informacja ta oznacza, że szkło  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$

wykazuje interesujące właściwości ze względu na występowanie zarówno właściwości ferromagnetycznych jak i struktury amorficznej. W ich pracy stwierdzono także, że nanogranule mają większą przenikalność magnetyczną niż matryca szkła. Właściwości ferromagnetyczne łączą się z amorficzną strukturą także w pracy [28] w szkłe  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ . Z kolei M. A. Valente i S. K. Mendiratta [8] badali szkła  $x\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-2B}_2\text{O}_3$  oraz  $y\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-PbO-2B}_2\text{O}_3$ , a także  $x\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-yGd}_2\text{O}_3\text{-PbO-2B}_2\text{O}_3$ . W wyniku przeprowadzonych przez nich badań okazało się, że w pierwszym szkłe jony żelaza zarówno wchodzą w skład agregatów magnetycznie oddziałujących jonów jak i występują jako odseparowane jony wnoszące swój wkład w całkowity moment magnetyczny. Wzrost zawartości odseparowanych jonów powoduje wzrost krystalitów w tym materiale. W szkłe  $y\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-PbO-2B}_2\text{O}_3$  mamy do czynienia z taką samą sytuacją z tym, że zamiast skupisk jonów żelaza tworzą się skupiska jonów gadolinu pomimo, że energia oddziaływania pomiędzy jonami gadolinu jest mniejsza niż pomiędzy jonami żelaza. W szkłe  $x\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-yGd}_2\text{O}_3\text{-PbO-2B}_2\text{O}_3$ , będącym niejako połączeniem składu pierwszego i drugiego znowu dochodzi do podobnej sytuacji jak w pierwszym materiale z tym, że właściwości magnetyczne próbki są zdominowane przez oddziaływania pochodzące od jonów żelaza.

I. Ardelean, E. Burzo i D. Ungur w pracy [29] zwrócili uwagę, że stężenie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w szkłe  $x\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(1-x)[B}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$  rośnie początkowo liniowo wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  jednakże już przy koncentracji 30 mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wzrost zmienia charakter z liniowego na asymptotyczny. Zmierzono podatność magnetyczną w temperaturze  $4,2 \div 250$  K w polach do 5 T oraz ustalono, iż podatność magnetyczna w temperaturze większej niż 150 K nie zależy od wartości zewnętrznego pola magnetycznego dla szkła  $20 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-80 [B}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ . Według badań przeprowadzonych przy użyciu paramagnetycznego rezonansu elektronowego stwierdzono, iż jony żelaza znajdujące się w matrycy szkła są od siebie odseparowane. Szkło to zawiera przypadkowo rozdypergowane jony żelaza. W konsekwencji powoduje to brak oddziaływań magnetycznych pomiędzy jonami żelaza dla zawartości poniżej 5 mo %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Natomiast dla składu  $5 \div 20$  mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zachodzi już oddziaływanie wymiany. Zależność podatności magnetycznej od temperatury spełnia prawo Curie-Weissa. Dla temperatury poniżej 50 K wykres podatności magnetycznej w zależności od temperatury odbiega od linii prostej. Z kolei S. A. M. Abdel-Hameed i inni [30] wytworzyli

szkło–ceramikę zawierającą wykrystalizowany magnetyt  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZnO--CaO--B}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZnO--CaO--B}_2\text{O}_3$  proponując ją jako substancję do zwalczania nowotworów. Przemagnesowywanie ferromagnetycznej szkłoceramiki za pomocą zewnętrznego źródła zmiennego pola magnetycznego ma powodować wzrost temperatury tego materiału, a przez to przegrzanie i uśmiercanie komórek nowotworowych. Oczywiście nastąpi to tylko pod warunkiem, że szkło–ceramika znajdzie się wewnątrz nowotworu. Autorzy ci zauważyli wzrost nasycenia magnetyzacji po zastosowaniu wygrzewania tylko dla próbki  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZnO--CaO--B}_2\text{O}_3$  z 29,97 do 52,13 emu/g. W przypadku drugiej próbki zauważono spadek nasycenia magnetyzacji z 35,25 do 23,13 emu/g po zastosowaniu obróbki cieplnej. Według autorów oznacza, że próbka pierwsza lepiej nadaje się do niszczenia nowotworów.

## 1.2. Mechanizmy przewodzenia szkieł tlenkowych zawierających żelazo

W szklach tlenkowych z dużą zawartością tlenków metali przejściowych występuje elektronowy mechanizm przewodzenia. Właściwości elektryczne tych szkieł są determinowane przez jony metali przejściowych obecnych na dwóch różnych stopniach utleniania na przykład:  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  [14; 15]. Jak wykazali N. F. Mott, T. Holstein oraz A. R. Long [12; 31; 32] w rzeczywistych materiałach mechanizmy przewodzenia prądu mogą być dosyć skomplikowane. Możliwe jest tworzenie się nośników ładunku o złożonej strukturze będących polaronami. Jest to elektron z towarzyszącym mu odkształceniem sieci czyli fononem i przemieszczający się wraz z nim. W szklach tlenkowych zawierających metale przejściowe za mechanizm przewodzenia prądu odpowiadają takie polarony [33]. Polaronowy mechanizm przewodzenia szkieł zawierających tlenki metali przejściowych zaproponował N. F. Mott [12] w roku 1968 po tym jak w roku 1959 T. Holstein [31] zaprezentował model małych polaronów jako mechanizm przewodzenia prądu w ciałach stałych o budowie jonowej. G. E. Pike [34] w roku 1972 sformułował koncepcję skorelowanego przeskoaku elektronów przez barierę potencjału (zwany także CBH) jako ogólny model przewodnictwa. W roku 1982 A. R. Long [32] zaproponował model uwzględniający nakładanie się dużych polaronów.

W roku 1983 A. K. Jonscher [35] podał empiryczne równanie opisujące przewodnictwo zmiennoprądowe zwane UDR czyli uniwersalną odpowiedzią dynamiczną (równanie 1.1.). Jest to równanie dobrze spełnione dla szerokiego zakresu materiałów amorficznych.

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A \omega^{s(T)} \quad (1.1.)$$

Gdzie:  $\sigma_{DC}$  to przewodność stałoprądowa, która dominuje w zakresie niskich częstotliwości,  $\sigma_{AC}$  to przewodność zmiennoprądowa dominująca w zakresie wyższych częstotliwości,  $A$  to pewna stała,  $\omega$  to częstość,  $s$  jest funkcją temperatury  $T$  [35].

Następnie S. R. Elliott [36] w roku 1987 zebrał i porównał mechanizmy przewodzenia prądu w swojej pracy zatytułowanej „A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors”. Stwierdził on, że różne mechanizmy przewodzenia charakteryzują się różnym przebiegiem parametru  $s$  w funkcji temperatury. Daje to potencjalną możliwość eliminacji niektórych mechanizmów przewodzenia i na tej podstawie wnioskowania, jaki mechanizm odpowiada za przewodzenie w badanym materiale przy wykorzystaniu zależności UDR (równanie 1.1.).

Kolejną po zależności UDR cechą charakteryzującą przewodnictwo elektryczne szkieł tlenkowych jest to, iż wiele mechanizmów przewodnictwa ma charakter aktywacyjny. W najprostszym przypadku stałej energii aktywacji dla uzyskania wartości tej energii używa się równania Arrheniusa:

$$\sigma_{DC} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (1.2.)$$

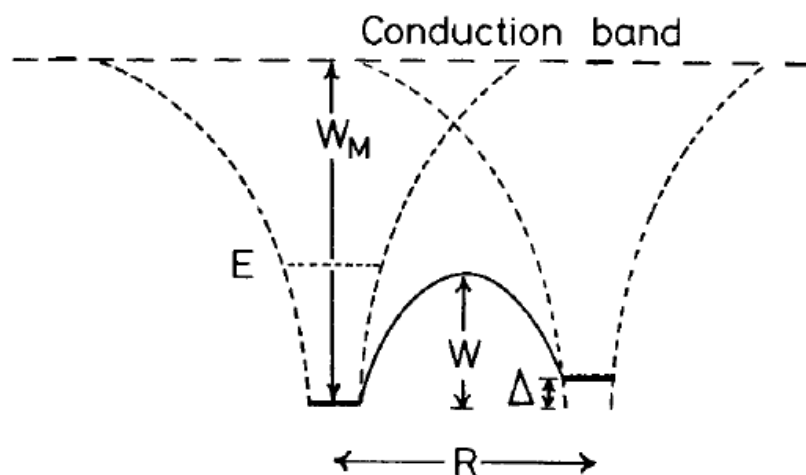
Gdzie:  $\sigma_{DC}$  to przewodność stałoprądowa,  $\sigma_0$  to stała,  $E_A$  to energia aktywacji,  $k_B$  to stała Boltzmanna oraz  $T$  to temperatura. Trzeba jednak zaznaczyć, że energia aktywacji szkieł charakteryzujących się polaronowym mechanizmem przewodnictwa zawierających tlenki metali przejściowych zwykle nie jest stała i zależy od temperatury [33].

### 1.2.1. Przeskok elektronów przez skorelowane bariery potencjału

CBH (ang. Correlated Barrier Hopping) jest to aktywowany termicznie przeskok elektronu przez barierę potencjału. Model zakłada, że wokół nośnika występuje studnia potencjału, a studnie zawierające sąsiednie nośniki mogą się na siebie nakładać powodując obniżenie się bariery potencjału pomiędzy nimi. Im studnie potencjału będą bliżej siebie, tym wystąpi większe obniżenie bariery potencjału. W konsekwencji czego ułatwiony jest przeskok elektronu. Energię o jaką obniży się bariera potencjału można obliczyć ze wzoru (1.3.) [34; 37]:

$$\Delta W = \frac{e^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon_R R_p} \quad (1.3.)$$

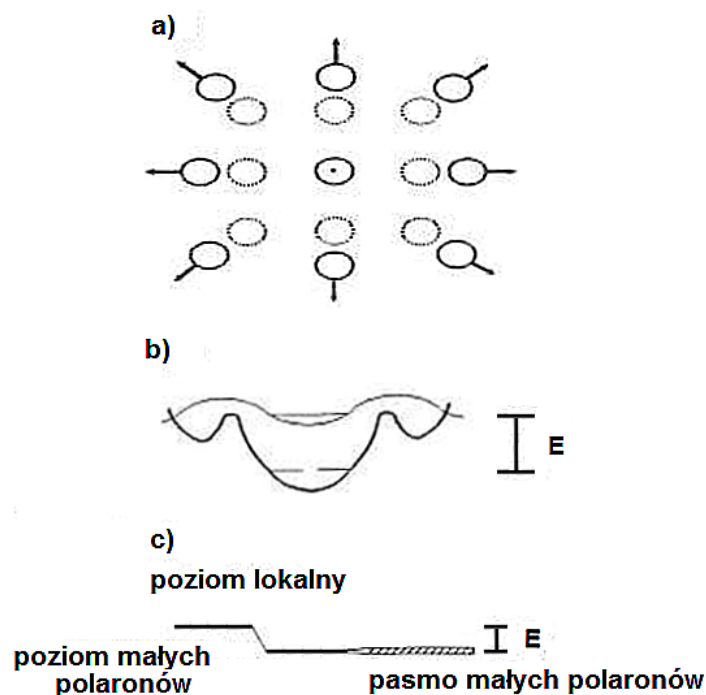
Gdzie:  $\Delta W$  – wartość energii o jaką obniża się bariera potencjału z powodu nałożenia się potencjałów pochodzących od dwóch sąsiadujących ze sobą stanów;  $e$  – ładunek elektronu;  $R_p$  – odległość przeskoku polaronu;  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni;  $\epsilon_R$  – względna przenikalność elektryczna materiału [34; 37].



Rys. 1. Ilustracja obniżenia się wysokości bariery dla dwóch centrów ładunku wraz ze zmniejszaniem odległości w modelu CBH (aktywowany termicznie przeskok elektronu przez barierę potencjału).  $W$  – wartość energii do jakiej obniżyła się bariera potencjału dzieląca dwa centra ładunku;  $R$  – odległość pomiędzy centrami ładunku;  $W_M$  – głębokość studni potencjału [32; 34; 36].

## 1.2.2. Hopping małych polaronów

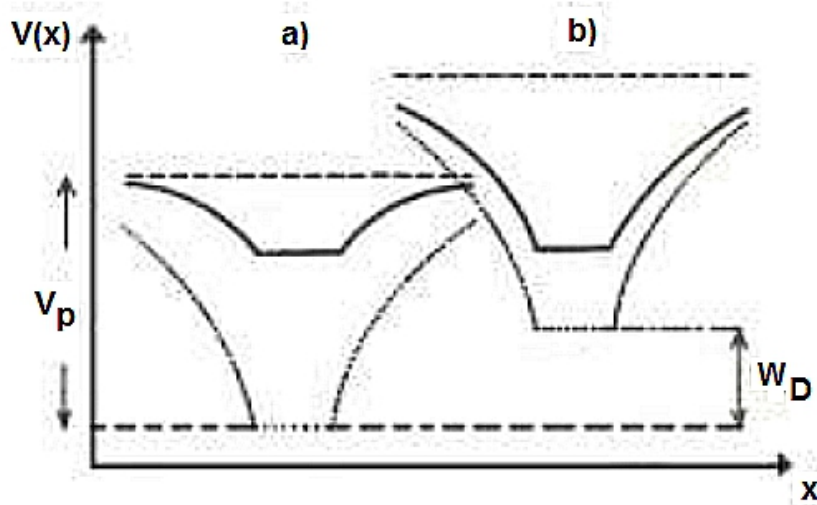
Według modelu Motta [12] mechanizmem przewodzenia szkieł zawierających metale przejściowe jest przeskok polaronów pomiędzy tymi jonami często nazywany przewodnictwem „hoppingowym”.



Rys. 2. a) Polaron wraz z odkształceniem sieci; b) studnia potencjału wytworzona na skutek utworzenia się polaronu; c) obniżenie poziomu energetycznego w skutek utworzenia się polaronu [38].

Małe polarony są związane z pojedynczym węzłem sieci [12], co oznacza, że odkształcenia sieci szkła, nie nakładają się na siebie [39]. Największe prawdopodobieństwo przeskoku małego polaronu jest wtedy, gdy pomiędzy poziomem obsadzonym, a nieobsadzonym nastąpi zrównanie się ich poziomów energetycznych. To zrównanie jest chwilowe i spowodowane fluktuacjami termicznymi. Należy w tym miejscu nadmienić, że istnieją dwa rodzaje przeskoków, to jest adiabatyczny i nieadiabatyczny. Ten pierwszy przeskok polaronów zachodzi wtedy, gdy każdej koincydencji stanów (dwa poziomy energetyczne o takiej samej wielkości energii) towarzyszy przeskok polaronu. Natomiast przeskok nieadiabatyczny występuje wtedy, gdy elektron nie nadąża za drganiami sieci i nie będzie przeskakiwał w każdym momencie, gdy nastąpi zrównanie się poziomów. Z powyższego wynika, że prawdopodobieństwo przeskoków adiabatycznych jest większe niż nieadiabatycznych [40; 41].





Rys. 3. Fluktuacje i brak zrównania się poziomów energetycznych. Na osi pionowej widoczna jest energia poziomu energetycznego, a na osi poziomej przedstawiono odległość [12; 42].

Dla nieadiabatycznych przeskoków małych polaronów według modelu Holsteina można obliczyć czas relaksacji  $\tau$ , który dla temperatur niższych niż temperatura Debye'a wynosi (1.4.) [36; 39]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{4 W_{HA}}{\hbar \omega_0}\right) \exp(2 \alpha R_e) \quad (1.4.)$$

Według tego modelu, czas relaksacji dla temperatur większych niż temperatura Debye'a dany jest wzorem:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W_{HA}}{k_B T}\right) \exp(2 \alpha R_e) \quad (1.5.)$$

Gdzie:  $W_{HA}$  – energia aktywacji transportu polaronów;  $\alpha$  – stała zaniku funkcji falowej elektronu;  $R_e$  – średnia droga przeskoku elektronu;  $\hbar$  – zredukowana stała Plancka;  $\tau$  – czas relaksacji;  $\tau_0$  – stały charakterystyczny czas relaksacji;  $\omega_0$  – częstość drgań sieci szkła [43; 44].

Przewodność elektryczna szkła z jonami metali przejściowych, zgodnie z modelem Motta wyraża się wzorem słusznym dla przypadku nieadiabatyicznego:

$$\sigma = C_J(1-C_J) \frac{v_{el} e^2}{R_e k_B T} \exp(-2\alpha R_e) \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (1.6.)$$

Gdzie:  $\sigma$  – przewodność;  $C_J$  – stosunek koncentracji jonów o wyższej walencyjności do całkowitej koncentracji jonów;  $v_{el}$  – częstotliwość elektronowa;  $\alpha$  – stała zaniku funkcji falowej elektronu;  $R_e$  – średnia droga przeskoaku elektronu;  $e$  – ładunek elektronu;  $T$  – temperatura;  $E_A$  – energia aktywacji przewodnictwa [12; 42; 45]. Wzór powyższy zwany jest też prawem Motta.

Przewodność ta dla przypadku adiabatyicznego wyraża się równaniem:

$$\sigma = C_J(1-C_J) \frac{v_0 e^2}{R_e k_B T} \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (1.7.)$$

Gdzie:  $\sigma$  – przewodność;  $C_J$  – stosunek koncentracji jonów o wyższej walencyjności do całkowitej koncentracji jonów;  $v_0$  – częstotliwość fononów;  $e$  – ładunek elektronu;  $T$  – temperatura;  $E_A$  – energia aktywacji przewodnictwa [12; 42; 45].

Utworzenie polaronu zachodzi, gdy ruchliwość nośników ładunku elektrycznego jest mała [38; 46]. Przemieszczenie atomów powoduje wytworzenie studni potencjału, w konsekwencji czego energia polaronu obniża się o energię wiązania elektronu z fononem nośnika. W efekcie utworzenie polaronu jest korzystne energetycznie. To znaczy elektron wraz z odkształceniem sieci ma mniejszą energię aniżeli elektron w nieodkształconej sztywnej sieci [38; 46]. Energię wiązania polaronu  $W_p$  można obliczyć ze wzoru (1.8.):

$$W_p = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_p r_p} \quad (1.8.)$$

Gdzie:  $W_p$  – energia wiązania polaronu;  $e$  – ładunek elektronu;  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni;  $\epsilon_p$  – względna, polaronowa przenikalność elektryczna;  $r_p$  – promień studni potencjału

wytworzonej przez przesunięcie atomów [42; 45].

Charakterystyczną cechą hoppingowego mechanizmu przewodzenia jest fakt iż energia aktywacji przewodzenia rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Według N. F. Motta [12] za proces ten odpowiedzialne jest oddziaływanie fononów optycznych z elektronami. W takim przypadku energia aktywacji, według Schnakenberga [47] wynosi:

$$E_A = W_D + W_p \frac{4 k_B T}{\hbar \omega_D} \operatorname{tgh}\left(\frac{\hbar \omega_D}{4 k_B T}\right) \quad (1.9.)$$

Gdzie:  $E_A$  – energia aktywacji przewodnictwa;  $W_D$  – średnia energia nieuporządkowania;  $W_p$  – energia wiązania polaronu;  $\omega_D$  – częstość Debye'a;  $T$  – temperatura;  $k_B$  – stała Boltzmanna;  $\hbar$  – zredukowana stała Plancka.

Gorham–Bergeron i Emin [48] stworzyli opis wielofononowego mechanizmu nieadiabatycznego hoppingu, w którym biorą udział fonony akustyczne oraz optyczne. Model tego mechanizmu ma zastosowanie w szerokim zakresie temperatury. Jednakże jest on skomplikowany i przez to ma małe zastosowanie podczas interpretacji rzeczywistych wyników pomiarowych.

Z kolei w niskich temperaturach to znaczy w takich, w których fonony są wymrożone, według Motta [12] za przewodzenie odpowiada hopping o zmiennym zasięgu. Taki hopping odbywa się najczęściej pomiędzy centrami o zbliżonej energii.

### 1.2.3. Hopping dużych polaronów

Mechanizm OLP (ang. Overlapping Large Polaron) został zaproponowany przez A. R. Longa w 1982 roku [32]. Występuje w nim obniżenie bariery potencjału przez, który tuneluje nośnik ładunku elektrycznego tak jak w mechanizmie CBH zwanym termicznie aktywowanym przeskokiem elektronu przez barierę potencjału [34], jednak w OLP (tunelowaniu dużych polaronów) tunelują nie elektrony, lecz polarony [32]. Duży polaron to elektron wraz z fononem czyli odkształceniem sieci materiału, którego zasięg

jest większy niż w przypadku małych polaronów i studnia potencjału rozciąga się na wiele odległości międzyatomowych [32]. Wartość do jakiej obniży się wartość potencjału, przez jaki tuneluje nośnik ładunku dany jest, w tym przypadku, wzorem (1.10.) [12]:

$$W_H = W_{H_0} \left(1 - \frac{r_0}{R_p}\right) \quad (1.10.)$$

Gdzie:  $W_H$  – bariera potencjału po nałożeniu się na siebie dużych polaronów;  
 $W_{H_0}$  – wartość bariery potencjału bez nakładania się potencjału polaronowego;  
 $r_0$  – promień polaronu;  $R_p$  – średnia droga przeskoku polaronu [12; 42].

Według analizy przeprowadzonej przez Elliotta [36], wykładnik  $s$  z zależności UDR (równanie 1.1.) maleje wraz ze wzrostem temperatury dla mechanizmu CBH czyli termicznie aktywowanego przeskoku elektronu przez barierę potencjału oraz dla mechanizmu OLP czyli przeskoku dużych polaronów. Natomiast dla przeskoku małych polaronów wspomniany współczynnik rośnie wraz ze wzrostem temperatury.

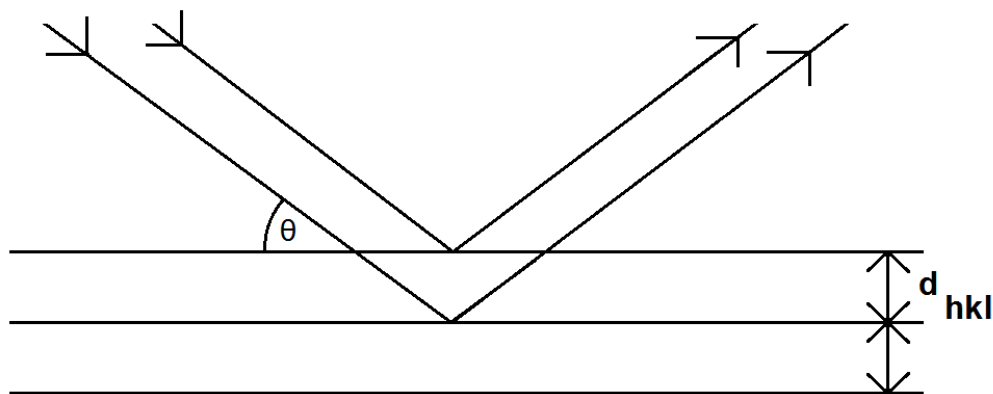
## 2. Podstawy stosowanych metod badawczych

### 2.1. Dyfraktometria rentgenowska (XRD ang. X-ray Diffraction)

Dyfraktometria rentgenowska jest metodą nieniszczącą używaną do sprawdzania amorficzności substancji, a także identyfikacji struktury krystalicznej materiałów. Metoda polega na wystawieniu badanej próbki na oddziaływanie skolimowanej, monochromatycznej wiązki promieniowania rentgenowskiego i zmierzenia kątów odbłyśków. Wiązka promieniowania rentgenowskiego pada na próbkę i odbija się od płaszczyzn krystalograficznych materiału próbki, następnie interferuje zgodnie z warunkiem dyfrakcji promieniowania na sieciach krystalograficznych zwanym równaniem Bragów–Wulfa:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta \quad (2.1.)$$

Gdzie:  $n$  jest rzędem prążka w widmie rentgenowskim,  $\lambda$  jest długością fali promieniowania rentgenowskiego,  $d_{hkl}$  jest odległością pomiędzy równoległymi płaszczyznami krystalograficznymi, a  $\Theta$  jest kątem odbłyśku, najczęściej podawanym w stopniach [49].



Rys. 4. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalograficznych próbki krystalicznej. Oznaczenia na rysunku:  $d_{hkl}$  jest odległością pomiędzy równoległymi płaszczyznami krystalograficznymi, a  $\Theta$  jest kątem odbłyśku.

W przypadku materiałów o budowie krystalicznej uzyskuje się dyfraktogram składający się z pewnej liczby maksimów. Natomiast w przypadku materiałów amorficznych

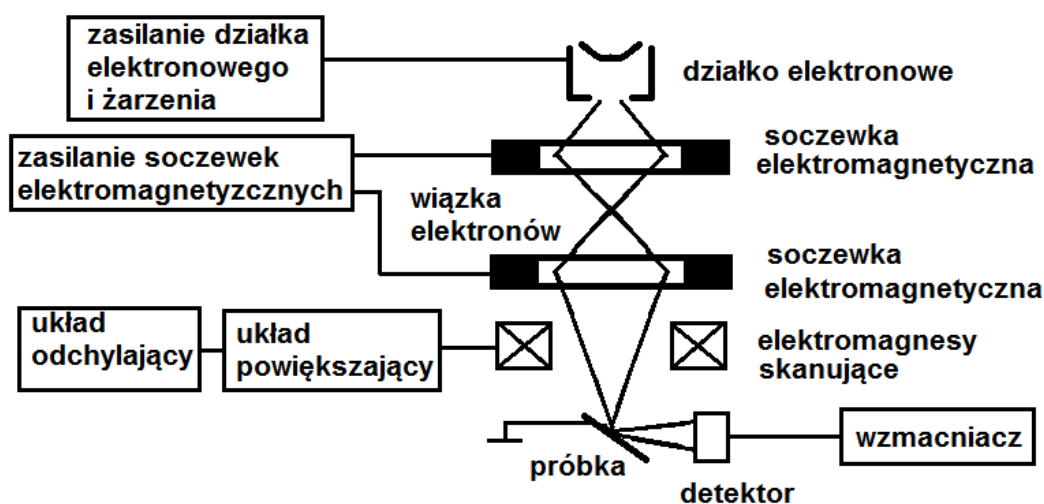
powstaje ciągły dyfraktogram o niejednorodnym natężeniu zarejestrowanego promieniowania. W przypadku szkło–ceramik powstały dyfraktogram jest efektem nałożenia się na siebie dyfraktogramu wytworzonego przez ciała amorficzne oraz krystaliczne. Identyfikacja faz krystalicznych obecnych w badanym materiale polega na porównaniu położenia kąowego maksimum obecnych na dyfraktogramie otrzymanym dla identyfikowanej substancji z położeniem kąowym maksimum na dyfraktogramach wzorcowych. Należy także zwrócić uwagę na intensywność maksimum, to dodatkowe kryterium jest przydatne szczególnie w przypadku nakładania się maksimum w dyfraktogramie, pochodzących od różnych faz obecnych w identyfikowanym materiale. Szerokość połówkowa maksimum obecnych w dyfraktogramie otrzymanym dla substancji krystalicznych zależy od wielkości krystalitów, od których pochodzą owe refleksy. Do otrzymania informacji o wielkości tych krystalitów stosuje się wzór Scherrera:

$$D = \frac{K \lambda}{B_{FWHM} \cos \Theta} \quad (2.2.)$$

Gdzie: D – średnia wielkość krystalitów; K – stała Scherrera, a mówiąc ściśle współczynnik Scherrera, który zależy od użytego dyfraktometru i należy go zmierzyć doświadczalnie;  $B_{FWHM}$  – poszerzenie linii dyfrakcyjnej mierzone w połowie jej maksymalnego natężenia, z której wyznacza się rozmiar krystalitu;  $\Theta$  – kąt odbłyску.

## **2.2. Badania mikroskopowe skaningowym mikroskopem elektronowym SEM (ang. Scanning Electron Microscope)**

Mikroskopia elektronowa służy do charakteryzowania powierzchni i obszarów przypowierzchniowych próbek oraz tworzenia obrazów struktur występujących w materiałach [50; 51]. Dzięki wykorzystaniu wbudowanych w mikroskopy spektroskopów EDX (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) możliwa jest także lokalna analiza składu pierwiastkowego obserwowanych próbek [50]. Mikroskop elektronowy składa się z układu elektronowego, układu soczewek elektromagnetycznych ogniskujących wiązkę elektronów, a także detektorów elektronów wtórnych i wstecznie rozproszonych oraz układu próżniowego i zapowietrzającej komory pomiarową [50].



Rys. 5. Schemat blokowy skaningowego mikroskopu elektronowego. Działko elektronowe emituje wiązkę elektronów, która jest skupiana przez soczewki elektromagnetyczne. Elektromagnesy skanujące zapewniają skanowanie próbki wiązką elektronów linia po linii. Do wytworzenia obrazu topografii próbki potrzebny jest sygnał z detektora elektronów i informacja o położeniu skanowanego punktu w osi OX i OY.

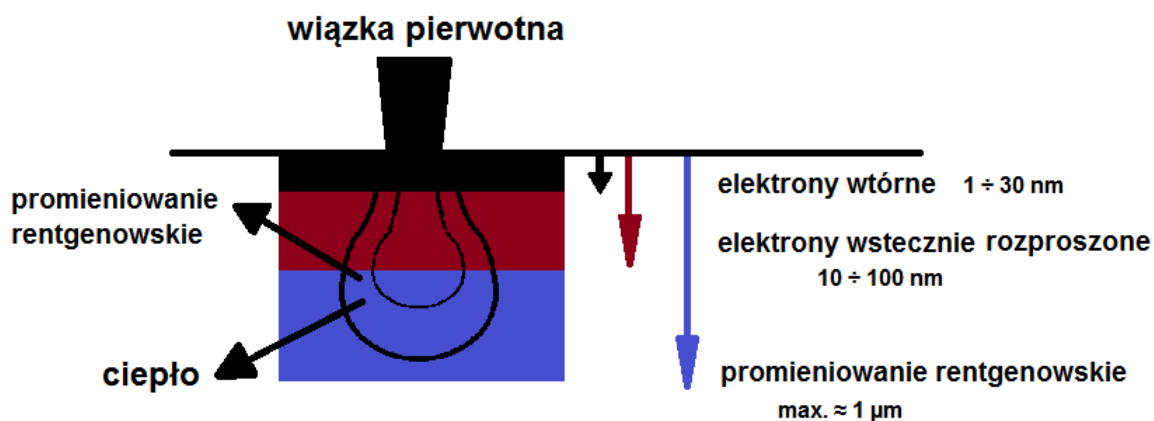
Mikroskopia elektronowa zapewnia dużo większą rozdzielczość niż mikroskopia optyczna, co spowodowane jest tym, że elektrony mają dużo mniejszą długość fali od długości fali światła widzialnego. Przy uwzględnieniu efektów relatywistycznych długość fali elektronu wynosi:

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}} \quad (2.3.)$$

Gdzie:  $\lambda_e$  – długość fali elektronu;  $p_e$  – pęd elektronu;  $m_0$  – masa spoczynkowa elektronu;  $h$  – stała Plancka;  $e$  – ładunek elektronu;  $c$  – prędkość światła w próżni;  $U$  – napięcie przyspieszające elektrony [52].

W mikroskopii SEM wiązka elektronów o szerokości kilku nanometrów skanuje obszar próbki linia po linii. Elektrony padające na próbkę wywołują w niej powstawanie elektronów wtórnych, elektronów wstecznie rozproszonych, elektronów Augera, a także powstawanie promieniowania rentgenowskiego charakterystycznego oraz promieniowania

rentgenowskiego hamowania [52]. Elektrony wtórne są generowane w warstwie powierzchniowej badanej próbki, powstają na skutek niesprężystych zderzeń elektronów pierwotnych oraz wstecznie rozproszonych z elektronami zewnętrznymi powłok elektronowych w próbce [53]. Natomiast elektrony wstecznie rozproszone generowane są przez zakrzywianie ich torów lotu, na skutek oddziaływania z jądrami atomowymi badanego materiału. Jądra o większej liczbie atomowej powodują większy kąt zakrzywienia trajektorii elektronów i tym samym spadek liczby napotkanych jąder zanim taki elektron opuści próbkę, to z kolei zmniejsza straty energii elektronu [54]. Elektrony wstecznie rozproszone mają większą energię od elektronów wtórnych, jednakże liczba elektronów wtórnych przewyższa ilość tych wstecznie rozproszonych [50]. Elektrony wtórne i wstecznie rozproszone są wykorzystywane do generacji obrazu topografii powierzchni, przy czym elektrony wtórne dają informacje o topografii, a elektrony wstecznie rozproszone niosą informacje także o liczbie atomowej pierwiastków obecnych w próbce. Wzrost liczby atomowej powoduje wzrost jasności uzyskiwanego obrazu próbki. Z kolei promieniowanie charakterystyczne wykorzystywane jest do analizy składu próbki w spektroskopie EDX [52].



Rys. 6. Obszar generowania elektronów i promieniowania rentgenowskiego w materiale próbki na skutek bombardowania jej przez elektrony w mikroskopie SEM. Po prawej stronie rysunku podano grubości próbki, z jakich są generowane poszczególne rodzaje promieniowania.



### 2.3. Skaningowa kalorymetria różnicowa DSC

Skaningowa kalorymetria różnicowa służy do wyznaczania temperatur charakterystycznych występowania przemian chemicznych i fizycznych takich jak na przykład krystalizacja oraz ciepła tych przemian. Można ją wykorzystać do wyznaczenia pojemności cieplnej próbek oraz ustalenia czy przemiana jest endotermiczna czy egzotermiczna. Służy ona także do testowania stabilności termicznej materiałów. Metoda ta polega na wyznaczeniu ciepła przemian egzotermicznych i endotermicznych przy wykorzystaniu faktu, że ciepło pobierane przez próbkę, w której zachodzi przemiana oraz pobrane przez stabilną próbkę referencyjną, w której przemiany nie zachodzą będzie różne. Próbka odniesienia powinna mieć stałe ciepło właściwe w całym zakresie mierzonych temperatur, żeby nie generować dodatkowych artefaktów. Wśród skaningowych kalorymetrów różnicowych DSC wyróżniamy urządzenia, w których zastosowano dwa typy metod pomiarowych:

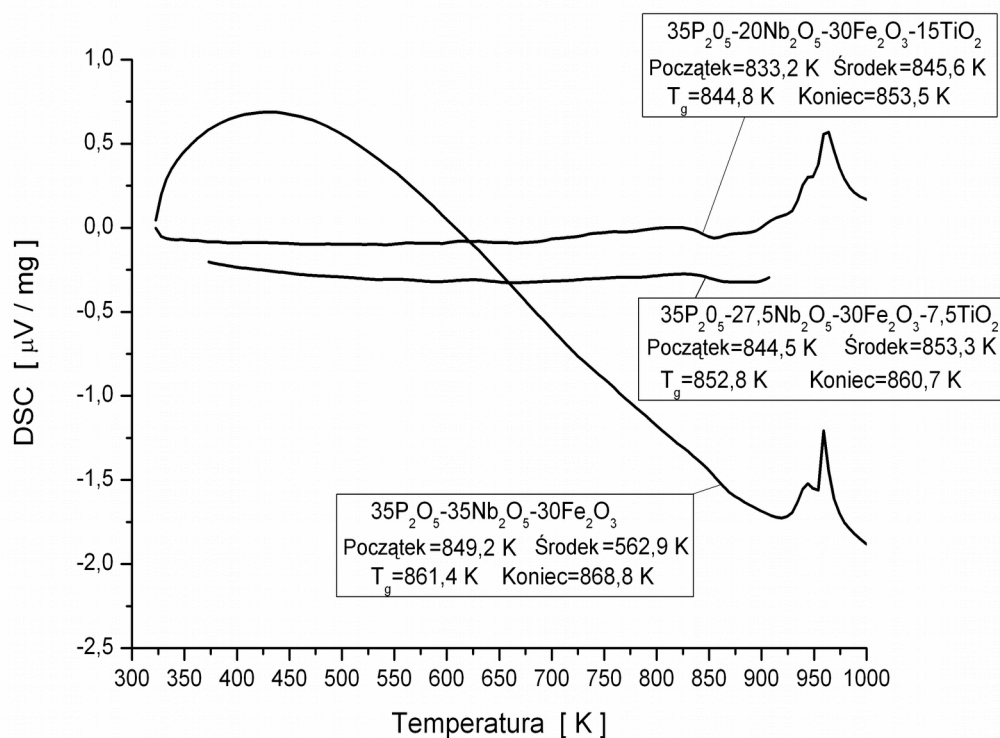
- \* metoda z kompensacją mocy.
- \* metoda z pomiarem przepływu ciepła;

W pierwszej metodzie wyznaczana jest różnica ciepła, dostarczonego do obojętnej chemicznie próbki referencyjnej oraz próbki badanej, potrzebna do utrzymania tej samej temperatury w obu tych próbkach. Odbywa się to przez pomiar różnicy mocy prądu wykorzystanego do ogrzania próbek w czasie i przeliczenie jej na różnicę dostarczonej energii cieplnej. Kalorymetr kompensuje moc dostarczaną do poszczególnych próbek, tak by obie miały tę samą temperaturę.

W drugiej metodzie wyznaczana jest różnica temperatur pomiędzy obojętną chemicznie próbką referencyjną, a próbką badaną przy dostarczaniu takiej samej ilości ciepła obu tym próbkom.

Generowany sygnał odpowiada, w zależności od metody, różnicy dostarczonego do obu próbek ciepła lub różnicy temperatur i jest podawany w jednostkach umownych. Dlatego, aby zamienić taki sygnał na użyteczne informacje o oddanym w trakcie przemiany ciepłe, konieczne jest przeprowadzenie kalibracji urządzenia.

Generowany wykres na osi poziomej zawiera temperaturę, a na osi pionowej szybkość przepływu ciepła.



Rys. 7. Przykładowy wykres uzyskany przy wykorzystaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej pokazujący przemiany termiczne zachodzące w trzech różnych próbkach [55].

## 2.4. Badania dylatometryczne

Dylatometria zajmuje się rejestracją zmiany rozmiarów ciał w zależności od temperatury. Umożliwia ona między innymi poznanie współczynnika rozszerzalności termicznej materiałów, wyznaczenie temperatury zeszklenia lub topnienia oraz sprawdzenie czy dana grupa materiałów zespolonych ze sobą nie wywoła niekorzystnych naprężeń termicznych. Urządzenia jakimi są dylatometry mogą wykonywać pomiary zarówno metodą dotykową jak i bezdotykową. Dylatometr składa się z łoża, w którym umieszczona jest próbka, pręta popychanego przez próbkę, układu mierzącego wydłużenie ciała oraz ze sterowanego, elektrycznego grzejnika. Jako, że dylatometr mierzy długość układu złożonego z łoża, próbki i pręta to poza właściwym pomiarem wymagane jest wykonanie korekcji sprzętu.

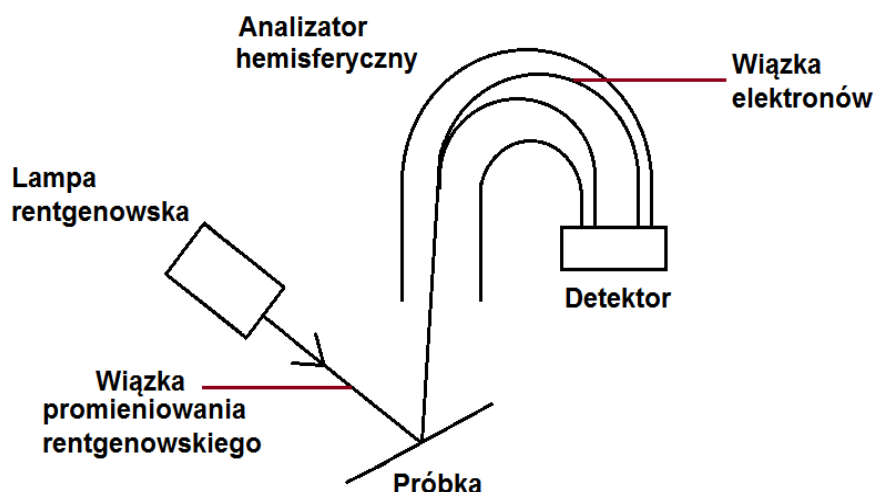
Korekcji polega na zmierzeniu wydłużenia wspomnianego wcześniej układu z próbką referencyjną zwaną wzorcem dylatometrycznym zamiast próbki badanej. Pomiar ten musi odbyć się w takich samych warunkach w jakich zamierza się przeprowadzić właściwe badanie. Korekcja może polegać także na obliczeniu wydłużenia układu bez próbki posługując się danymi tablicowymi [56].

## 2.5. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów umożliwia między innymi poznanie struktury elektronowej atomów, a także ich stanów walencyjnych oraz pierwiastków z jakich składa się badana próbka [57; 58]. Metoda ta wykorzystuje zewnętrzne zjawisko fotoelektryczne zaobserwowane po raz pierwszy przez H. R. Hertza w 1887 roku [59]. Fotony emitowane przez lampę rentgenowską są monochromatyzowane, a następnie padają na próbkę i wybijają elektrony z wewnętrznych powłok elektronowych atomów próbki. Następnie elektrony, które opuściły próbkę trafiają do analizatora, gdzie pole magnetyczne zakrzywia tor ich lotu. Im większą energię posiadają fotoelektrony tym większy jest promień ich trajektorii lotu. Zmiana promienia krzywizny toru lotu powoduje zmianę ostatecznego miejsca, w którym elektron dostanie się do detektora. W ten sposób możliwe jest zmierzenie energii wybitych elektronów. Znając energię tych elektronów oraz energię fotonów promieniowania rentgenowskiego padającego na próbkę, możliwe jest obliczenie energii wiązania elektronu w atomie. Wybity elektron ma energię daną wzorem:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_{SP} \quad (2.4.)$$

Gdzie:  $E_K$  – energia kinetyczna wybitego fotoelektronu,  $h$  – stała Plancka,  $\nu$  – częstotliwość padającego fotonu,  $E_B$  – energia wiązania elektronu w atomie,  $\Phi_{SP}$  – praca wyjścia elektronu z materiału analizatora [57; 60].



Rys. 8. Schemat przedstawiający najważniejszą część rentgenowskiego spektroskopu fotoelektronów. Promieniowanie rentgenowskie emitowane przez lampę wybija elektrony z próbki. Następnie fotoelektrony trafiają w obszar pola magnetycznego, gdzie ich tor lotu zostaje zakrzywiony w zależności od energii fotoelektronów i na końcu trafiają do detektora.

Podczas wybijania elektronów z próbki unoszony jest z niej ujemny ładunek elektryczny, co powoduje przesunięcie się uzyskanego widma i zniekształca uzyskany wynik. Fakt ten powoduje konieczność stosowania kompensacji, w celu eliminacji tego negatywnego skutku upływu ładunku. W przypadku próbek będących izolatorami kompensacja polega na ładowaniu próbki ładunkiem elektrycznym dostarczonym do niej za pośrednictwem powolnych elektronów pochodzących z działa elektronowego zwanego działem neutralizującym. W przypadku próbek przewodzących elektrony same przepływają ze spektrometru do próbki pod warunkiem utworzenia zamkniętego obwodu elektrycznego detektora z próbką [61]. Aby uniknąć strat energii fotoelektronów w wyniku zderzeń z atomami gazu oraz zanieczyszczania próbki wewnątrz komory pomiarowej muszą panować warunki wysokiej próżni, co oznacza ciśnienie rzędu  $10^{-8}$  Pa. Straty energii fotoelektronów podczas rozpraszania na atomach i cząsteczkach gazu skutkują zafałszowaniem wyniku pomiaru, gdyż we wzorze (2.4.) dochodzi dodatkowy człon od strat energii o nieznannej wartości. W celu uzyskania monochromatyczności wiązki promieniowania rentgenowskiego wykorzystuje się dyfrakcję i interferencję na kryształach krzemu. Wiązka po przejściu przez kryształ krzemu natrafia na szczelinę, która pozostawia tylko promieniowanie o określonej długości fali. Otrzymane widmo przedstawia się w formie wykresu liczby zliczeń w funkcji energii wiązania elektronu. Od otrzymanego widma należy odjąć sygnał pochodzący od tła,



czyli widmo zmierzone bez próbki. Energie maksimów występujących w widmie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów są dostępne w formie baz danych, co ułatwia analizę wyników. Elektrony znajdujące się w powłokach posiadają charakterystyczną energię wiązania przez co możliwa jest analiza pierwiastkowa próbek. Wspomniana energia zależy też od otoczenia atomów oraz od stopnia utleniania, na którym występuje dany pierwiastek. Informacje o stosunkach ilościowych pierwiastków znajdujących się na poszczególnych stopniach utleniania można uzyskać przez rozdzielenie maksimów na fragmenty pochodzące od odpowiednich jonów i wyliczenie ich wkładu w widmo przez zmierzenie pola powierzchni tych fragmentów.

## 2.6. Pomiary magnetyzacji stałoprądowej

Do pomiarów magnetyzacji stałoprądowej wykorzystano magnetometr indukcyjny wbudowany w urządzenie zwane PPMS (ang. Physical Property Measurement System) czyli układ mierzący wielkości fizyczne. Przyrząd ten jest połączonym systemem mogącym mierzyć magnetyzację, ciepło właściwe, a także opór elektryczny oraz współczynnik Halla i Seebecka. Magnetometr umieszczony we wspomnianym urządzeniu składa się z solenoidu generującego pole magnetyczne, pojemnika z próbką posiadającego możliwość ruchu oraz cewek detekcyjnych. Próbkę umieszcza się wewnątrz cewek detekcyjnych. Pomiar magnetyzacji może odbywać się metodą stałoprądową lub zmiennoprądową. W metodzie stałoprądowej próbka wibruje względem nieruchomych cewek pomiarowych i solenoidu generującego stałe pole magnetyczne. Napięcie indukowane w cewkach detekcyjnych jest proporcjonalne do momentu magnetycznego w próbce oraz znanej częstotliwości i amplitudy drgań mechanicznych próbki. Próbka ta zostaje namagnesowana przez wytwarzający pole magnetyczne solenoid. Próbka przemieszczając się generuje zmienne pole magnetyczne, które indukuje zmienny prąd w cewkach odbiorczych. W przypadku trybu zmiennoprądowego badana próbka jest nieruchoma, a nadprzewodzący solenoid wytwarza zmienne pole magnetyczne, które magnesuje próbkę. Zmienne pole magnetyczne próbki oraz solenoidu indukuje zmienny prąd w cewkach detekcyjnych. Umieszczenie próbki wewnątrz komory pomiarowej powoduje wzrost przenikalności magnetycznej układu, a to z kolei powoduje wzrost prądu wyindukowanego w cewkach detekcyjnych. Generowane pole magnetyczne jest sumą sygnału stałego o większym

natężeniu oraz zmiennego o mniejszym natężeniu. W celu zmniejszenia wpływu szumów tła stosuje się cewki kompensacyjne oraz uśrednianie powstałych przebiegów napięciowych pochodzących od kilku cewek detekcyjnych [62; 63]. Zastosowanie nadprzewodzącego solenoidu do generacji pola magnetycznego zwiększa wartość indukcji pola magnetycznego możliwego do wygenerowania oraz zmniejsza ciepło generowane w trakcie pracy w porównaniu do solenoidu wykonanego z przewodnika.

Do opisu materiałów magnetycznych używa się wielu wielkości fizycznych, poniżej zostały wyszczególnione jedynie wielkości użyte w niniejszej pracy.

Magnetyzacja  $M_V$  zwana też namagnesowaniem lub magnetyzacją objętościową jest sumą wytworzonych magnetycznych momentów dipolowych  $\mu$  podzieloną przez objętość próbki  $V$  w jakiej zostały wytworzone. Jednostką magnetyzacji objętościowej w układzie SI jest  $[A\ m^{-1}]$ , a w układzie CGS Gaussa  $[emu\ cm^{-3}]$  [64; 65].

$$M_V = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i}{V} \quad (2.5.)$$

Magnetyzacja masowa  $M_M$  jest sumą wytworzonych magnetycznych momentów dipolowych  $\mu$  podzieloną przez masę próbki  $m$  w jakiej zostały wytworzone. Jednostką magnetyzacji masowej w układzie SI jest  $[A\ m^2\ kg^{-1}]$ , a w układzie CGS Gaussa  $[emu\ g^{-1}]$  [64; 65].

$$M_M = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i}{m} \quad (2.6.)$$

Magnetyzacja masowa stałoprądowa zwana dalej magnetyzacją stałoprądową w niniejszej pracy oznaczona została jako  $M_{DC}$ .



Magnetyzację objętościową  $M_V$  oraz masową  $M_M$  łączy następujący związek:

$$M_M = \frac{M_V}{\rho} \quad (2.7.)$$

Gdzie:  $\rho$  – gęstość próbki [64].

## **2.7. Mikroskopia sił atomowych AFM (ang. Atomic Force Microscope) oraz Mikroskopia sił magnetycznych MFM (ang. Magnetic Force Microscope)**

Mikroskopia sił atomowych jest jednym z rodzajów mikroskopii ze skanującą sondą służącą do obrazowania topografii powierzchni materiałów z wykorzystaniem oddziaływań pomiędzy sondą mikroskopu a powierzchnią próbki. Można ją stosować w różnych środowiskach pracy, niewymagana jest próżnia. Nie ma przeszkód w korzystaniu z tej metody podczas obrazowania materiałów przewodzących prąd elektryczny jak i izolatorów. Mikroskop sił atomowych zawiera belkę, na końcu której znajduje się igła o możliwie najmniejszym promieniu krzywizny. Igła wraz z uginającą się belką przemieszcza się nad badaną powierzchnią. Ugięcie belki zwiększa się wraz ze wzrostem sił działających pomiędzy ostrzem, a badanym materiałem. Na kraniec belki pada światło lasera, które odbija się od niej i trafia do czujnika położenia belki. Sygnał z tego czujnika jest rejestrowany jako informacja o topografii powierzchni. Trafia on także do układu sprzężenia zwrotnego sterującego położeniem belki. Sterowanie to odbywa się poprzez elementy piezoelektryczne. Mikroskop sił atomowych może pracować w trybach:

- \* kontaktowym (badane są siły odpychania);
- \* bezkontaktowym (badane są siły przyciągania).

W trybie kontaktowym odległość pomiędzy ostrzem, a próbką wynosi mniej niż 1 Å, a układ sprzężenia zwrotnego tak steruje belką by utrzymać stałą odległość pomiędzy igłą a elementami próbki. W tym trybie można uzyskać dużą rozdzielczość.

W trybie bezkontaktowym odległość pomiędzy próbką, a igłą wynosi ponad 10 Å. Belka wprowadzona jest w drgania, których częstotliwość zależna jest od sił doznawanych

od próbki. Zmiana częstotliwości jest informacją o zmianie topografii próbki [66; 67].

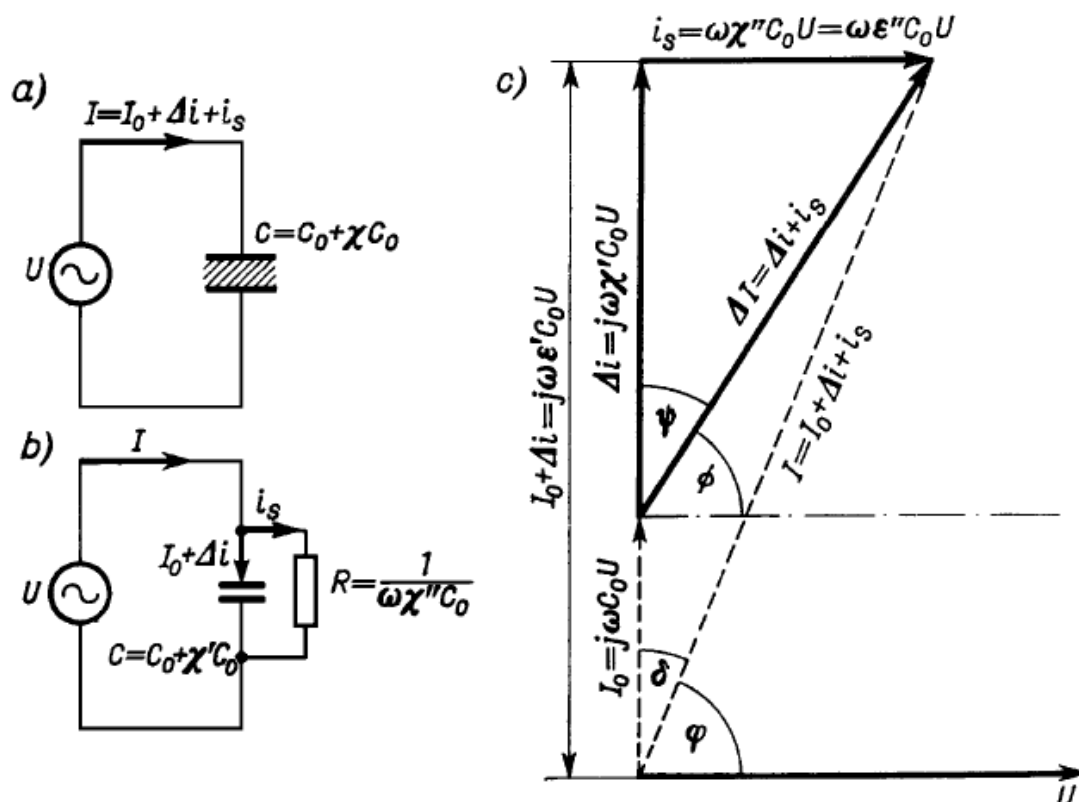
Mikroskopia sił magnetycznych jest również jednym z rodzajów mikroskopii ze skanującą sondą i służy do wykrywania oddziaływań o charakterze magnetycznym pomiędzy sondą a próbką dzięki czemu możliwe jest na przykład wykrywanie domen magnetycznych [68]. Mikroskop ten jest analogiczny jak mikroskop sił atomowych, różni się tym, iż na końcu belki używanej do skanowania powierzchni próbki osadzona jest namagnesowana igła. Dlatego też mikroskop sił magnetycznych jest dostępny jako dodatkowa opcja w wielu mikroskopach sił atomowych. Skanowanie tym mikroskopem odbywa się w trybie bezkontaktowym [69]. Analiza obrazów polega na porównaniu topografii powierzchni otrzymanej z mikroskopu sił atomowych bez uwzględniania oddziaływań magnetycznych z topografią powierzchni otrzymaną z mikroskopu sił magnetycznych. W ten sposób otrzymuje się informację czy źródłem zmiany zarejestrowanego natężenia pola magnetycznego jest topografia powierzchni, czy zmiana właściwości magnetycznych badanego materiału.

## 2.8. Spektroskopia impedancyjna

Spektroskopia impedancyjna jest to technika pomiarowa, za pomocą której otrzymuje się informacje o mechanizmach przewodzenia ładunku występujących w materiałach oraz parametry charakteryzujące te mechanizmy takie jak energia aktywacji przewodnictwa. Te informacje uzyskiwane są na podstawie analizy impedancji w funkcji częstotliwości lub czasu oraz temperatury.

Właściwości elektryczne materiału dielektrycznego opisuje się w różnych działach nauki i techniki wieloma zależnymi od siebie wielkościami fizycznymi. Najczęściej spotykane są: podatność elektryczna, przenikalność elektryczna, tangens kąta stratności, tangens kąta strat, wektor polaryzacji, przewodność oraz impedancja.





Rys. 9. Kondensator wypełniony dielektrykiem stratnym: a – obwód kondensatora; b – zastępczy obwód kondensatora; c – wykres wskazowy przedstawiający związek pomiędzy prądami płynącymi w obwodzie kondensatora. Oznaczenia na rysunku:  $I_0$  – prąd ładowania doskonałego kondensatora próżniowego;  $\Delta i$  – dodatkowy prąd płynący przez idealny kondensator na skutek obecności doskonałego dielektryka;  $i_s$  – prąd strat;  $C_0$  – pojemność kondensatora próżniowego;  $C$  – pojemność kondensatora z dielektrykiem;  $\chi$  – zespolona podatność dielektryka w kondensatorze;  $\chi'$  – rzeczywista część podatności;  $\chi''$  – urojona część podatności. Jednocześnie podatność stałoprądowa jest przyrostem pojemności elektrycznej kondensatora próżniowego po umieszczeniu w nim dielektryka;  $\epsilon$  – zespolona przenikalność elektryczna;  $\epsilon'$  – składowa rzeczywista przenikalności elektrycznej;  $\epsilon''$  – składowa urojona przenikalności elektrycznej;  $R$  – rezystancja dielektryka;  $U$  – napięcie przyłożone do kondensatora;  $\omega$  – częstość zmian napięcia przyłożonego do kondensatora;  $\psi$  – kąt stratności;  $\delta$  – kąt strat [70].

Na rysunku 9 schematycznie przedstawiono kondensator wypełniony dielektrykiem nie przewodzącym prądu stałego podłączony do źródła napięcia przemiennego (por. rys. 9a). Przez kondensator przepływa prąd  $I$ , który składa się z trzech składowych prądów: prądu  $I_0$ ,  $\Delta i$  oraz  $i_s$ . Prąd  $I_0$  jest równy prądowi ładującemu kondensator próżniowy. Dodatkowy prąd  $\Delta i$  wynika z obecności dielektryka czyli zwiększenia się pojemności kondensatora w porównaniu z kondensatorem próżniowym. Jak widać na rysunku 9b prąd strat  $i_s$  zależny jest od urojonej części podatności elektrycznej dielektryka. Część urojona opisuje odpowiedź materiału przesuniętą w fazie względem pobudzenia. Należy zauważyć,

że opór oznaczony, na rysunku jako R nie jest rezystancją omową, gdyż jego wartość zależy od częstotliwości. Jak widać na wykresie wskazowym (rys. 9c) kąt strat  $\delta$  jest dopełnieniem do  $\pi/2$  radiana kąta przesunięcia fazowego  $\varphi$  między prądem a napięciem. Dla czystej pojemności (doskonałego kondensatora) wspomniany kąt  $\varphi$  jest kątem prostym. Występowanie prądu strat powoduje rozbieżność kąta  $\varphi$  od wartości  $\pi/2$  radiana. Z tego powodu prąd  $i_s$  został zaznaczony na poziomej osi wykresu wskazowego (rys. 9c). Podczas gdy na osi pionowej tego wykresu pokazano prąd ładowania kondensatora wypełnionego dielektrykiem jako sumę prądu  $I_0$  oraz  $\Delta i$ . Prądy te zależą od częstotliwości zmian napięcia, wartości różnicy potencjałów oraz pojemności kondensatora próżniowego. Wartość prądu  $\Delta i$  dodatkowo zależy od składowej rzeczywistej podatności elektrycznej dielektryka.

Historycznie podatność elektryczna opisuje przyrost pojemności kondensatora po umieszczeniu w nim dielektryka:

$$\chi' = \frac{\Delta C}{C_0} \quad (2.8.)$$

Gdzie:  $\Delta C$  – przyrost pojemności elektrycznej po umieszczeniu w nim dielektryka;  $C_0$  – pojemność kondensatora próżniowego;  $\chi'$  – składowa rzeczywista podatności elektrycznej [70]. Wielkość ta nie opisuje przesunięcia fazowego i strat oraz zależności pojemności od częstotliwości.

Przy pobudzeniu sinusoidalnym pomiędzy polaryzacją a wymuszającym polem elektrycznym zachodzi przesunięcie w fazie. Wielkość  $\chi$  jest wtedy liczbą zespoloną:

$$\chi = \chi' + j \chi'' \quad (2.9.)$$

Gdzie:  $\chi$  – zespolona podatność elektryczna;  $\chi'$  – składowa rzeczywista podatności elektrycznej,  $\chi''$  – składowa urojona podatności elektrycznej,  $j$  – jednostka urojona.



Do charakteryzacji materiału poddanego zjawisku polaryzacji używa się wektora polaryzacji elektrycznej zdefiniowanego jako:

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{P}_i}{V} \quad (2.10.)$$

Gdzie:  $\vec{P}$  – wektor polaryzacji elektrycznej;  $V$  – objętość materiału;  $\sum \vec{P}_i$  – suma momentów dipolowych w całej objętości materiału [70]. W materiałach o liniowej odpowiedzi polaryzacja jest proporcjonalna do pola elektrycznego:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.11.)$$

Gdzie:  $\vec{P}$  – wektor polaryzacji elektrycznej;  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni;  $\vec{E}$  – wektor natężenia przyłożonego pola elektrycznego; a  $\chi$  – podatność elektryczna materiału. Powyższa zależność opisuje materiały nieposiadające spontanicznej polaryzacji, czyli niebędące ferroelektrykami.

Zespoloną przenikalność elektryczną można zdefiniować jako:

$$\epsilon' = \chi' + 1 \quad (2.12.) \qquad \epsilon'' = \chi'' \quad (2.13.)$$

$$\epsilon = \epsilon' + j\epsilon'' \quad (2.14.)$$

Gdzie:  $\epsilon$  – zespolona przenikalność elektryczna;  $\epsilon'$  – składowa rzeczywista przenikalności elektrycznej,  $\epsilon''$  – składowa urojona przenikalności elektrycznej;  $j$  – jednostka urojona [70].

Tangens kąta stratności to iloraz urojonej części podatności elektrycznej przez jej część rzeczywistą:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\chi''}{\chi'} \quad (2.15.)$$

Gdzie:  $\psi$  – kąt stratności;  $\chi$  – zespolona podatność elektryczna:  $\chi''$  – część urojona podatności,  $\chi'$  – część rzeczywista podatności; (por. rys. 9).

Natomiast tangens kąta strat to iloraz urojonej części przenikalności elektrycznej przez jej część rzeczywistą:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.16.)$$

Gdzie:  $\delta$  – kąt strat;  $\varepsilon$  – przenikalność elektryczna,  $\varepsilon''$  – część urojona przenikalności,  $\varepsilon'$  – część rzeczywista przenikalności [70] (por. rys. 9).

Impedancja jest uogólnieniem pojęcia oporu elektrycznego w obwodach prądu zmiennego, w których to zachodzi przesunięcie fazowe pomiędzy prądem, a napięciem. Impedancja jest wielkością zespoloną składającą się z części rzeczywistej (rezystancji) i urojonej (reaktancji) [71]. Reaktancja przy przyłożonym napięciu sinusoidalnym opisuje prąd przesunięty względem tego napięcia, a rezystancja opisuje prąd płynący w fazie z napięciem. Impedancję można zdefiniować w postaci:

$$Z = \frac{u(\omega, t)}{i(\omega, t)} = \frac{u_0 \exp(j\omega t)}{i_0 \exp(j\omega t + \phi)} = |Z| \exp(-j\phi) = R + jX \quad (2.17.)$$

Gdzie:  $u_0$  – amplituda napięcia;  $i_0$  – amplituda prądu;  $\phi$  – przesunięcie fazowe pomiędzy napięciem, a natężeniem;  $R$  – rezystancja;  $X$  – reaktancja;  $u(\omega, t)$  – napięcie sinusoidalne przyłożone do badanego obiektu;  $i(\omega, t)$  – płynący prąd;  $j$  – jednostka urojona (por. rys. 9).

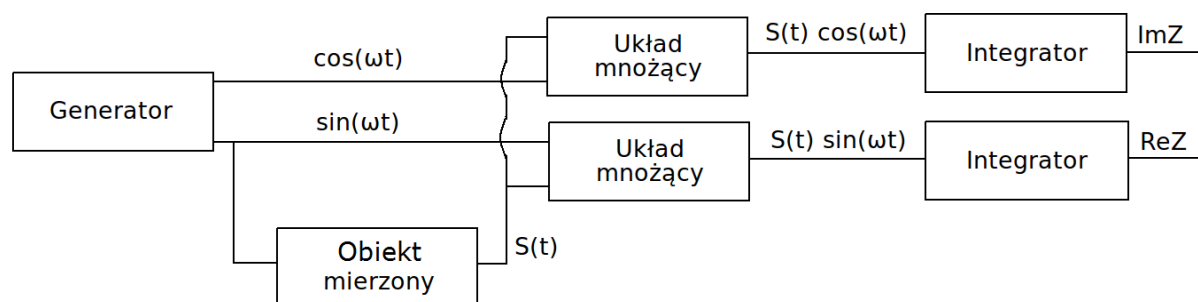
Impedancja próbki o długości  $l$  dana jest równaniem:

$$Z = \frac{l}{S j \omega \varepsilon_0 (\varepsilon_R'(\omega) - j \varepsilon_R''(\omega))} = \frac{l}{S j \omega \varepsilon_0 (1 + \chi'(\omega) - j \chi''(\omega))} \quad (2.18.)$$

Gdzie:  $Z$  – impedancja próbki;  $S$  – pole powierzchni przekroju próbki materiału;  $l$  – długość materiału przez, który płynie prąd;  $\omega$  – częstość przyłożonego prądu zmiennego;  $\varepsilon_R'$  – część rzeczywista względnej przenikalności elektrycznej tego materiału;  $\varepsilon_R''$  – część urojona względnej przenikalności elektrycznej;  $\varepsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni;  $\chi'$  – rzeczywista część przenikalności elektrycznej;  $\chi''$  – urojona część przenikalności elektrycznej;  $j$  – jednostka urojona [72].

W spektroskopii impedancyjnej wykorzystuje się różnego typu układy pomiarowe. Jednakże z powodu dużej precyzji szczególnie dla niskich częstotliwości oraz przez szeroki zakres częstotliwości pomiarowych popularność zdobył analizator odpowiedzi częstotliwościowej. Oprócz tej metody pomiarowej stosuje się też: Mostki Wienera lub Scherera, które można stosować w zakresie częstotliwości akustycznych, mostki transformatorowe 100 Hz ÷ 100 kHz, w zakresie częstotliwości 500 kHz ÷ 100 MHz zastosowanie znajdują przyrządy wykorzystujące rezonans w obwodzie elektrycznym. Dla częstotliwości w zakresie mikrofal stosuje się wypełnianie falowodu dielektrykiem [71].

W niniejszej pracy wykorzystano spektrometr impedancyjny FRA (Frequency Response Analyzer) czyli analizator odpowiedzi częstotliwościowej, schemat blokowy takiego spektrometru pokazano na rysunku 10.



Rys. 10. Spektrometr impedancyjny FRA Frequency Response Analyzer [71].

Przez  $S(t)$  oznaczono odpowiedź próbki na pobudzenie z generatora przebiegów sinusoidalnych. Generator ten, wytwarza dwa sygnały przesunięte w fazie względem siebie o  $\pi/2$  radiana, oznaczone jako  $\sin(\omega t)$  i  $\cos(\omega t)$ , jeden z nich to znaczy  $\sin(\omega t)$  pobudza próbkę. Oba przebiegi są mnożone przez sygnał pochodzący z badanej próbki i całkowane po czasie. W konsekwencji otrzymuje się wartości składowe impedancji. Z sygnału sinusoidalnego powstaje składowa rzeczywista impedancji oznaczona, na rysunku, jako  $ReZ$ , a z sygnału przesuniętego w fazie o  $\pi/2$  radiana (względem sygnału, którym pobudzona została próbka) powstaje składowa urojona impedancji oznaczona jako  $ImZ$ . Spektrometr bezpośrednio mierzy natężenie prądu oraz napięcie na próbce, a z nich wylicza impedancję i pozostałe wielkości fizyczne [73].



### 3. Technika preparatyki i pomiarów

#### 3.1. Metody wytwarzania szkła

Wytworzono 41 próbek szkła o składzie  $x \text{ Fe}_2\text{O}_3-50 \text{ SiO}_2-(50-x) \text{ PbO}$ , gdzie  $x= 12,5; 15; 17,5$  [ mol% ]. W tabeli 1 zestawiono ich skład, gęstość oraz metodę wytopu.

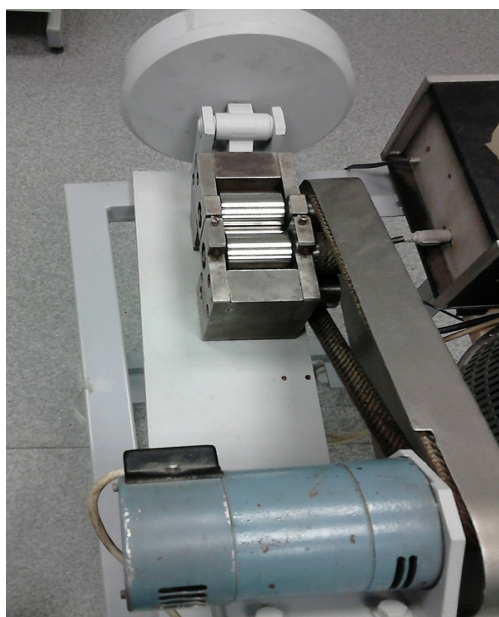
Tabela 1. Skład, gęstość próbek oraz metoda wytopu próbek wytworzonych w trakcie pracy.

skład [ mol% ]	gęstość [ $\text{kg m}^{-3}$ ]	metoda wytopu	
12,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3-50 \text{ SiO}_2-37,5 \text{ PbO}$	4650	szybko chłodzona – próbka pierwotna	dodatkowo 2 temperatury wytopu
12,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3-50 \text{ SiO}_2-37,5 \text{ PbO}$	4600	masowa (wytworzona tradycyjną metodą wytopu)	
15 $\text{Fe}_2\text{O}_3-50 \text{ SiO}_2-35 \text{ PbO}$	4350	szybko chłodzona – próbka pierwotna	dodatkowo kryształizowana
15 $\text{Fe}_2\text{O}_3-50 \text{ SiO}_2-35 \text{ PbO}$	4300	masowa (wytworzona tradycyjną metodą wytopu)	
17,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3-50 \text{ SiO}_2-32,5 \text{ PbO}$	4500	szybko chłodzona – próbka pierwotna	dodatkowo 3 różne prędkości chłodzenia
17,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3-50 \text{ SiO}_2-32,5 \text{ PbO}$	4250	masowa (wytworzona tradycyjną metodą wytopu) – próbka pierwotna	dodatkowo 3 różne temperatury wytopu

Do wytopu szkła wykorzystano substraty w postaci proszków czystych do analizy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{PbO}$  wyprodukowane przez firmę POCH S. A. ( Polskie Odczynniki Chemiczne S. A.). Substancje te zostały zmielone i zmieszane w agatowym młynku. W toku pracy wykorzystano metodę wytopu w dwóch piecach. Procedura ta została wymuszona właściwościami technologicznymi tygli, a mianowicie chęcią minimalizacji czasu kontaktu tygli ze stopem w temperaturach powyżej  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  prowadzącego do ich nadgryzania przez stop i w konsekwencji zniszczenia tygli oraz zanieczyszczenia stopu.

Pracę rozpoczęto od próby wytopu szkła w tyglach alundowych z powodu

niskiej reaktywności chemicznej materiału  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz jego odporności termicznej. Jednakże podczas wytopu szkło nadżerało materiał tygla. Następnie rozpoczęto poszukiwania właściwych tygli to jest takich, które wykazywałyby odporność chemiczną na substraty używane podczas wytwarzania próbek w temperaturze wytopu. Podczas testów szkło wytwarzano także w tyglach cyrkonowych  $90 \text{ ZrO}_2\text{--}10 \text{ Al}_2\text{O}_3$ , które wytrzymały temperaturę do około  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , a następnie zaczęły reagować ze szkłem. Nie użyto tygli platynowych z powodu tworzenia przez platynę roztworów z ołowiem powyżej temperatury  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [74], która jest niższa od temperatury wytopu próbek. Ostatecznie wybrano tygłe porcelanowe nieglazurowane czeskiej firmy Jizerska Porcelanka s. r. o. wytwarzane na specjalne zamówienie Politechniki Gdańskiej. Wykazały one największą odporność chemiczną w wysokich temperaturach spośród testowanych tygli. Tygłe te rozpadały się dopiero po kilkudziesięciu minutach po wyjęciu z pieca o temperaturze  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ , na skutek doznanych szoków termicznych. Substraty umieszczono w ceramicznych, nieglazurowanych tyglach i wstawiono do pierwszego pieca elektrycznego w temperaturze pokojowej. Następnie urządzenie to rozgrzewało się do temperatury  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Gdy drugi piec osiągał zadaną temperaturę to znaczy  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  odczekano 1 godzinę na ustabilizowanie temperatury w piecu numer dwa, a w dalszej kolejności próbki przeniesiono do tego pieca. Potem odczekano 1 godzinę, by zawartość tygla osiągnęła pożądaną temperaturę, a następnie wytwarzano próbkę. Szkło o każdym ze składów wytwarzano na dwa sposoby to jest za pomocą tradycyjnej techniki wytopu oraz przy pomocy metody szybkiego chłodzenia.



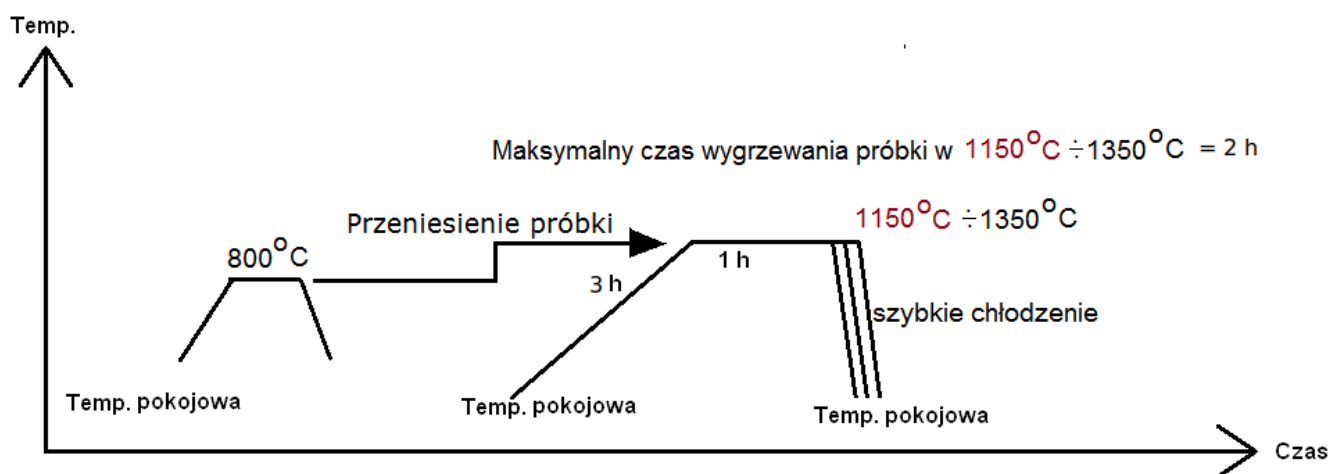
*Rys. 11. Urządzenie z regulacją prędkości obrotowej i siły docisku walców, wykorzystywane do szybkiego chłodzenia podczas produkcji próbek.*



W przypadku wytopu metodą szybkiego chłodzenia stop wylewano pomiędzy dwa walce o średnicy 48 mm, wykonane ze stali węglowej utwardzonej powierzchniowo, obracające się w płaszczyźnie poziomej. Zastosowano prędkość obrotową walców 2000 rpm. Dodatkowo dla jednego składu próbek, a mianowicie dla składu  $17,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}32,5 \text{ PbO}$ , zastosowano różną prędkość obrotową walców: 2000 rpm; 3000 rpm; 4000 rpm, co odpowiada kolejno prędkości liniowej powierzchni walca: 5 m/s; 7,5 m/s oraz 10 m/s. Próbkę, przy zastosowaniu metody szybkiego chłodzenia, formowały się w postaci wstążek o grubości  $50 \div 90 \mu\text{m}$ .

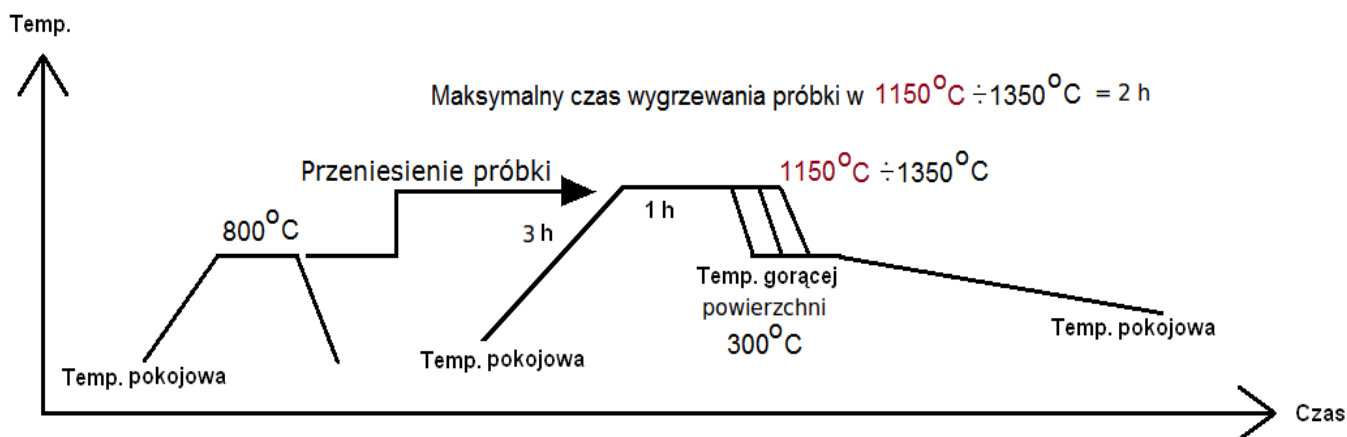


Rys. 12. Próbkę szybko chłodzone formujące się w postaci wstążek.



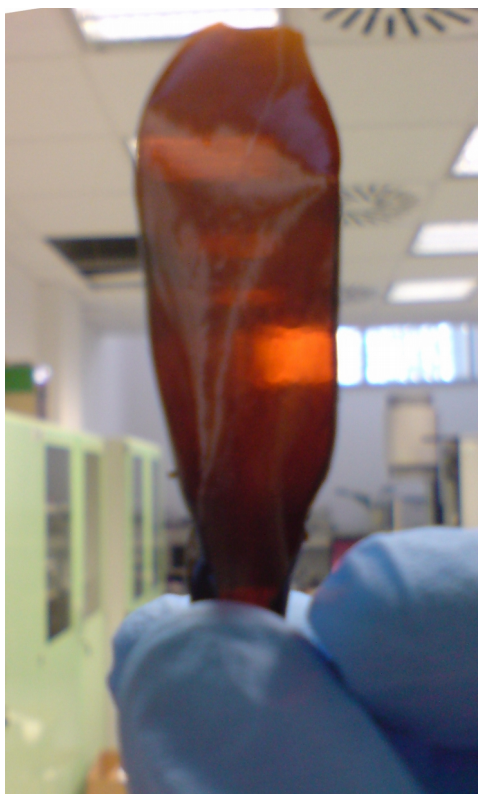
Rys. 13. Przebieg temperatury w czasie podczas wytwarzania próbek szkła  $x \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}(50-x) \text{ PbO}$  metodą szybkiego chłodzenia. Po lewej stronie wykresu widoczny jest proces nagrzewania próbki w piecu numer 1, następnie widoczna jest strzałka oznaczająca przełożenie próbki do uprzednio rozgrzanego do wyższej temperatury pieca numer 2 oraz proces szybkiego schładzania na rotujących walcach.

W przypadku tradycyjnej metody wytopu, próbkę odlewano na mosiężną płytę rozgrzaną uprzednio do 300 °C. Po odlaniu niezwłocznie przykrywano stemplem dla równego odprowadzania ciepła z materiału oraz dla uformowania płaskiego kształtu próbki. Dla zapewnienia odpowiedniej grubości próbki pomiędzy stemplem a mosiężną płytą położono drut o odpowiedniej średnicy. Tak otrzymywano okrągłe, płaskie próbki o grubości 1,35 mm.



Rys. 14. Wytwarzanie próbek szkła  $x Fe_2O_3-50 SiO_2-(50-x) PbO$  tradycyjną metodą wytopu. Po lewej stronie wykresu widoczny jest proces nagrzewania próbki w piecu numer 1, następnie widoczna jest strzałka oznaczająca przełożenie próbki do uprzednio rozgrzanego do wyższej temperatury pieca numer 2 oraz proces odlewania próbki na rozgrzaną powierzchnię i dalsze powolne stygnięcie próbki do temperatury pokojowej.

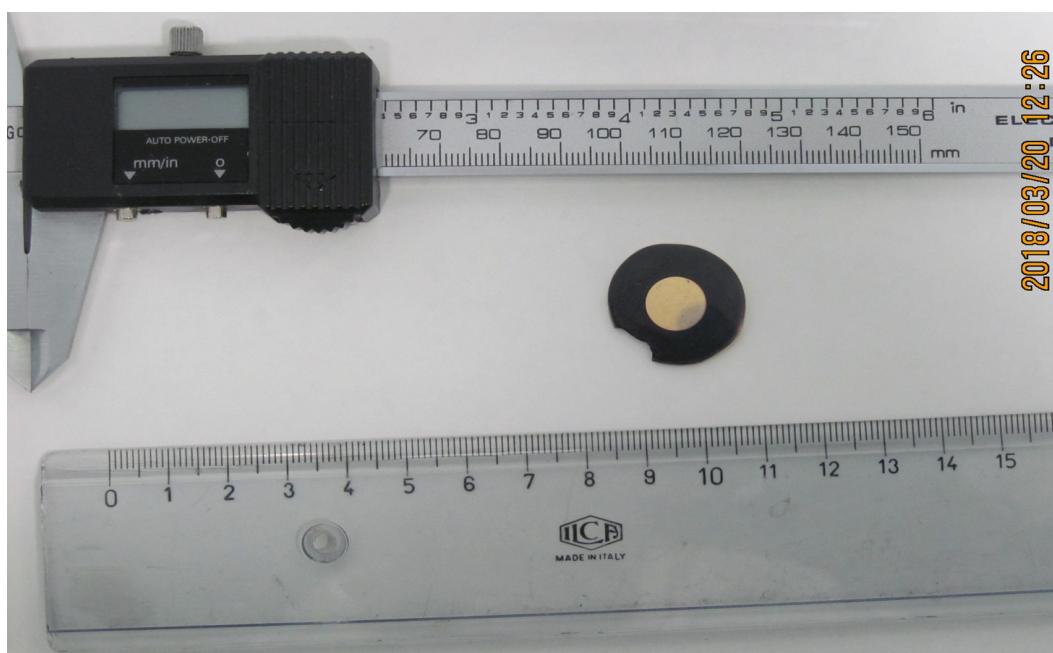
Zmianę temperatury w funkcji czasu pokazano na rysunkach 13 i 14. Na osi pionowej pokazano temperaturę, a na osi poziomej czas. Na wykresie podano również temperaturę i czas trwania odpowiednich procesów. Rysunek 14 dotyczy szkła wytworzonego metodą tradycyjnego wytopu, natomiast rysunek 13 odnosi się do wytwarzania szkła metodą szybkiego chłodzenia. W przypadku zastosowania temperatury wytopu 1250 °C i wyższej szkło przybierało kolor czarny i było nieprzezroczyste. Natomiast przy wytopieniu w temperaturze niższej szkło miało kolor brunatny i było częściowo przezroczyste tak jak na rysunku 15.



Rys. 15. Częściowo przezroczysta próbka szkła o składzie  $12,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ – $50 \text{ SiO}_2$ – $37,5 \text{ PbO}$  koloru brunatnego wytopiona w temperaturze  $1150^\circ\text{C}$  metodą szybkiego chłodzenia.



Rys. 16. Próbki wytworzone tradycyjną metodą wytopu.



Rys. 17. Próbkę masowa z napyłoną elektrodą do pomiarów impedancyjnych.

W wyniku badania przeprowadzonego za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej uzyskano wykres zawierający maksimum krystalizacyjne dlatego też postanowiono sprawdzić wykrystalizowaną fazę. W tym celu próbkę o składzie  $15 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}35 \text{ PbO}$  dodatkowo wygrzano w atmosferze powietrza wstawiając ją do rozgrzanego do temperatury  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , elektrycznego pieca komorowego Carbolite 1300 marki Strohlein Instruments. Takie warunki oddziaływały na próbkę przez 10 godzin. Była to próbka wytworzona pierwotnie w temperaturze  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  metodą szybkiego chłodzenia (por. rozdział 4.5).

### 3.2. Metodyka wykonywania pomiarów

W celu zbadania struktury próbek, wykonano badania proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej dyfraktometrem Philips X 'Pert Pro MPD, z lampą rentgenowską o miedzianej anodzie, wytwarzającej promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$  o długości fali  $1,54 \text{ \AA}$  [75; 76]. Przy opracowaniu wyników dyfrakcyjnych korzystano z programów PANalytical HighScore Plus (wykorzystującego metodę najmniejszych kwadratów oraz algorytm Levenberga Marquardta [77]) oraz VESTA JP–Minerals 3.4.3. W celu przygotowania wytopionego



materiału do badań, wytworzone próbki zostały sproszkowane przez ręczne ucieranie w agatowym moździerzu.

Obrazy mikrostruktury szkła wykonano na przełomach próbek. Do tego celu użyto skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Company Quanta FEG250 z detektorem elektronów wtórnych Everhart–Thornley'a. Aparatura ta wyposażona jest w przystawkę do wykonywania EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) czyli spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (model EDAX GENESIS Apex Apollo X60).

Zmierzono także gęstość próbek metodą Archimedesesa w temperaturze pokojowej przy użyciu wagi analitycznej Radwag AS 220/C/2 dokonując pomiarów ciężaru próbek pomniejszonego o siłę wyporu w powietrzu oraz w nafcie o gęstości  $814,2 \text{ kg m}^{-3}$ . Pomiary te zostały wykonane dla próbek wytworzonych w temperaturze  $1350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bez dodatkowych procesów wygrzewania. Spośród próbek szybko chłodzonych pomiary wykonano dla próbek wytworzonych przy prędkości obrotowej walców  $2000 \text{ rpm}$ .

W celu wykrycia domen magnetycznych w wytworzonych próbkach użyto mikroskopu sił magnetycznych oraz atomowych NT–MDT Ntegra AFM z przystawką służącą do obrazowania rozkładu pola magnetycznego.

W celu poznania temperatury zeszklenia oraz ciepła ewentualnych przemian chemicznych przeprowadzono badanie za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz termograwimetrii. Aby przygotować wytworzone wstępnie próbki do przeprowadzenia badań za pomocą tych metod, wytopione materiały zostały sproszkowane przez ręczne ucieranie w agatowym moździerzu. Pomiary wykonane zostały w zakresie temperatur  $323 \div 1073 \text{ K}$ , w atmosferze składającej się z mieszaniny dwóch gazów. Pierwszym składnikiem było syntetyczne powietrze (80 % azotu i 20 % tlenu) o szybkości przepływu  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Drugim gazem był azot z prędkością przepływu wynoszącą  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Szybkość ogrzewania wynosiła  $15 \text{ K min}^{-1}$ . Użyto kalorymetru i termograwimetru Netzsch STA 449F1 oraz tygli Pt–Rh. Do opracowania wyników wykorzystano program Proteus Analysis 6.

Nakładanie się na siebie procesów widocznych na wykresie skaningowej kalorymetrii różnicowej uniemożliwia jednoznaczną identyfikację tychże procesów, jednakże pokazuje zakres stabilności temperaturowej szkła. Ze względu na powyższą niejednoznaczność oraz konieczność wyznaczenia rozszerzalności termicznej, szkło poddano badaniom dylatometrycznym.

W celu sprawdzenia od jakiej substancji pochodzi maksimum krystalizacyjne na wykresie otrzymanym ze skaningowej kalorymetrii różnicowej (por. rys. 23b oraz 23e) wykonanej dla między innymi szkła 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO wytworzonego pierwotnie metodą szybkiego chłodzenia, próbkę o takim właśnie składzie poddano procesowi wygrzewania i dalszym badaniom przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, dyfraktometrii rentgenowskiej. Zmierzono dla tej próbki jej magnetyzację stałoprądową w funkcji przyłożonego do niej pola magnetycznego.

W celu przygotowania próbek do pomiarów dylatometrycznych, z odpuszczanego przez 24 godziny w temperaturze 400 °C ≈ 670 K szkła, wytworzonego tradycyjną metodą wytopu wycięto prostopadłościanny za pomocą piły drutowej marki MTI SXJ2 z wolframowym drutem tnącym. Do pomiarów temperatury zeszklenia wykorzystano dylatometr Netzsch DIL 402PC. Pomiary wykonano na próbkach o początkowej długości 17 mm (12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO); 9,8 mm (15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO) oraz 15,7 mm (17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO), w zakresie temperatur 323 ÷ 973 K, z szybkością ogrzewania wynoszącą 5 K min<sup>-1</sup>. Prędkość przepływu gazu była równa 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Badanie to wykonano w atmosferze gazu obojętnego to jest azotu. Do pomiarów współczynnika rozszerzalności termicznej szkła wykorzystano zakres temperatur 200 ÷ 400 °C, czyli powyżej temperatury mięknięcia parafiny i poniżej temperatury zeszklenia próbki.

W celu sprawdzenia zależności magnetyzacji od temperatury wytopu, wytworzono próbki 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO przy różnych temperaturach wytopu: 1200 °C; 1250 °C; 1350 °C i zmierzono dla nich, w temperaturze 300 K, magnetyzację stałoprądową w funkcji przyłożonego pola magnetycznego w zakresie do 5 T. Podczas pomiaru przyłożone pole magnetyczne zmieniano z krokiem co 2 mT, 10 mT, 50 mT, 100 mT i 500 mT, odpowiednio w zakresach pomiarowych 20 mT, 100 mT, 1000 mT, 2000 mT i 5000 mT. Do tego celu użyto

systemu Quantum Design PPMS 9. W celu przygotowania wytopionego materiału do badań, wytworzone próbki zostały sproszkowane przez ręczne ucieranie w agatowym moździerzu. Przy badaniach magnetyzacji w funkcji przyłożonego pola magnetycznego oraz badaniach elektrycznych skupiono się na próbkach o największej pętli histerezy magnetycznej, czyli tych wytworzonych w temperaturze 1350 °C. Dane uzyskane z pomiarów magnetyzacji posłużyły do narysowania wykresów magnetyzacji stałoprądowej w funkcji przyłożonego pola magnetycznego.

W celu wyjaśnienia przyczyny różnic w magnetyzacji próbek w zależności od temperatury wytopu i sprawdzenia czy mamy do czynienia właśnie ze zmianą stopni utleniania żelaza w szkle jak sugerują dane literaturowe [78] oraz zmieniający się kolor próbek wraz z temperaturą wytopu, skorzystano z rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. W tym celu wykorzystano zakres energii promieniowania pokrywającego się z energią wiązania elektronów dla atomu żelaza czyli 700 ÷ 740 eV [79; 80]. Pomiar przeprowadzono za pomocą aparatury marki Omicron NanoScience z hemisferycznym, 128 kanałowym analizatorem widma Argus. Próbki przed pomiarem poddano oczyszczaniu jonowemu powierzchni za pomocą działa argonowego przez 5 minut. Pomiar wykonywano w ultra wysokiej próżni (ciśnienie poniżej  $10^{-7}$  Pa). Uzyskane wyniki zostały skalibrowane do linii węgla C 1s 285 eV. Promieniowanie emitowane było przez lampę rentgenowską z anodą magnezową o mocy 300 W z przyłożonym napięciem 15 kV.

Sposoby przygotowania elektrod dla pomiarów elektrycznych różniły się w zależności od tego czy próbka została wytworzona metodą szybkiego chłodzenia czy tradycyjną metodą wytopu. W przypadku próbek wytopionych tradycyjną metodą wytopu na uprzednio wypolerowane próbki napyłono w próżni pod ciśnieniem  $\approx 10$  mPa, złote elektrody. W przypadku próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia pominięto szlifowanie powierzchni, gdyż zniszczyłoby ono próbkę. Pomiary impedancyjne zostały wykonane szerokopasmowym spektrometrem impedancyjnym Novocontrol Concept 40, w zakresie częstotliwości 10 mHz ÷ 1 MHz i temperatur 153 ÷ 423 K z krokiem co 30 K przy napięciu skutecznym wynoszącym 1 V<sub>rms</sub>. Podczas pomiarów próbka była umieszczona pomiędzy dwiema elektrodami, znajdowała się w atmosferze azotu, w ekranowanej komorze

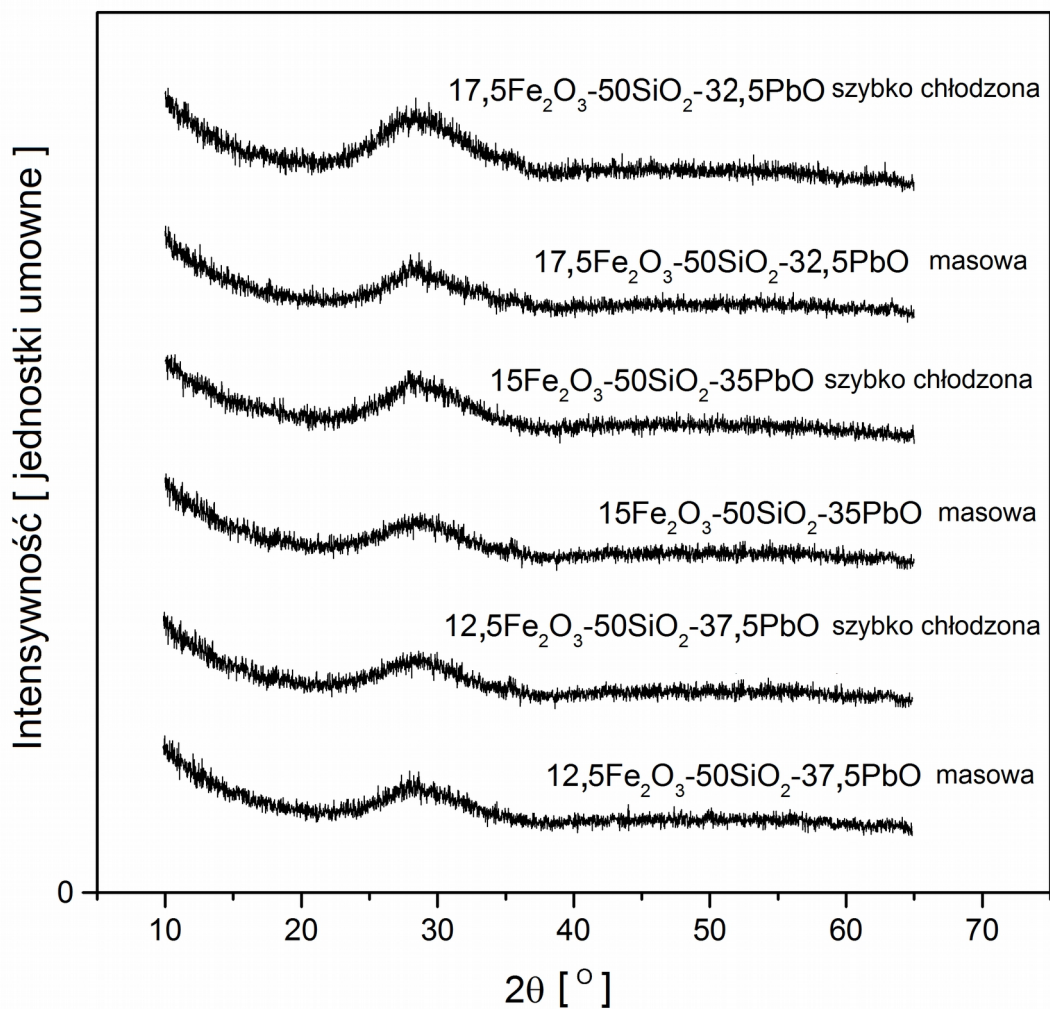
pomiarowej Alpha Active Cell firmy Novocontrol GmbH umieszczonej w kriostacie BDS 1100. Użyto kontrolera temperatury Novocontrol BDS 1330 oraz analizatora odpowiedzi częstotliwościowej Alpha–A High Performance Frequency Analyzer tego samego producenta. Przy analizie otrzymanych wyników spektroskopii impedancyjnej wykorzystano program OriginPro 9.1 używający algorytmu Levenberga Marquardta przy dopasowywaniu funkcji nieliniowych do danych doświadczalnych.



## 4. Podstawowe właściwości strukturalne i termiczne szkła krzemionkowo-żelazowo-ołowiowego

### 4.1. Badania struktury za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej

Rysunek 18 przedstawia spektra dyfraktometrii rentgenowskiej otrzymane dla wszystkich próbek bezpośrednio po ich wytworzeniu. Na dyfraktogramach nie widać maksimów pochodzących od struktur krystalicznych, obraz jest typowy dla struktury amorficznej.

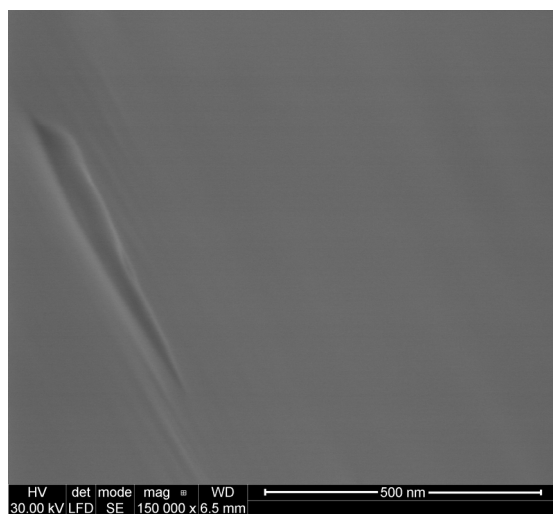


Rys. 18. Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane dla wszystkich próbek bezpośrednio po ich wytworzeniu. Na dyfraktogramie nie widać maksimów pochodzących od struktur krystalicznych, widać obraz typowy dla struktury amorficznej.

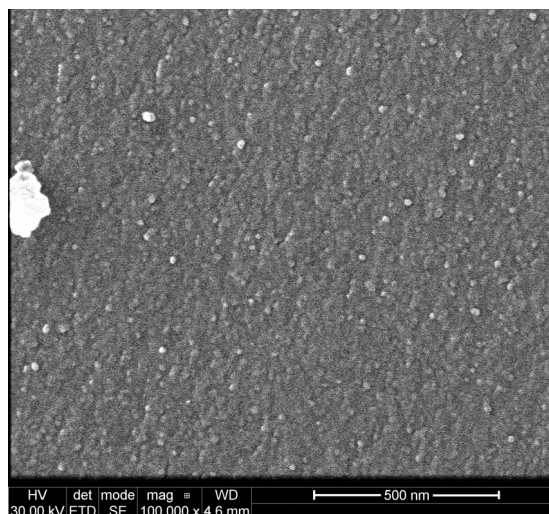
## 4.2. Topografia powierzchni zobrazona za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej

Poniżej przedstawiono obrazy otrzymane ze skaningowego mikroskopu elektronowego wykonane na przełomach szkła. Dla większości próbek ukazują one strukturę wielofazową. Jedynie szybko chłodzone szkło  $12,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}37,5 \text{ PbO}$  nie wykazuje obserwowalnych niejednorodności.

Rys. 19a.



Rys. 19b.



Rys. 19a;b;c. Obrazy otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykonane na przełomach próbek szybko chłodzonych dla składu szkła (a)  $12,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}37,5 \text{ PbO}$ ; (b)  $15 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}35 \text{ PbO}$ ; (c)  $17,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}32,5 \text{ PbO}$  i prędkości obrotowej walców 2000 rpm. Na rys. 19a widoczny jest podłużny artefakt typowy dla przełomów. Poza tym widać strukturę jednorodną. Rys. 19b ukazuje drobne granule w strukturze. Na rys. 19c także widoczna jest struktura niejednorodna.

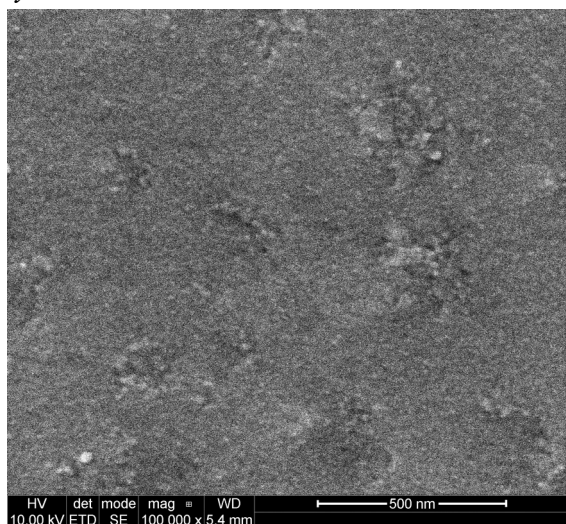
Rys. 19c.

Również na obrazach 19b i 19c otrzymanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykonanych na przełomach próbek dla składów szkła:  $15 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}35 \text{ PbO}$ ;  $17,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}32,5 \text{ PbO}$  i prędkości obrotowej walców

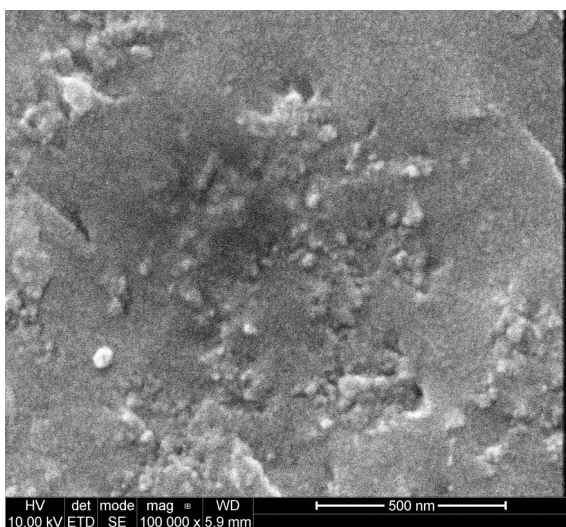
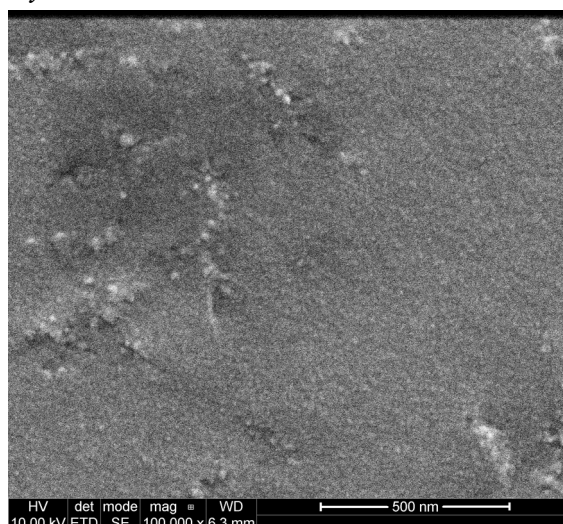


2000 rpm widoczne są niejednorodności. Jedynie na obrazie 19a uzyskanym dla szybko chłodzonej próbki o składzie 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO i prędkości obrotowej walców także 2000 rpm widać jednorodną strukturę. Jak można sądzić po wykresach niezawierających maksimum uzyskanych z dyfraktometrii rentgenowskiej zarówno widoczne granule tak jak matryca próbki są amorficzne.

Rys. 20a.



Rys. 20b.



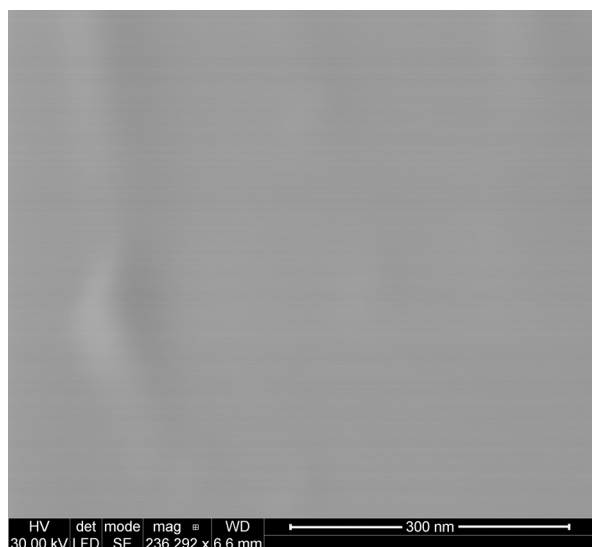
Rys. 20c.

Rys. 20a;b;c. Obrazy otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykonane zostały na przelomach próbek odlanych metodą tradycyjnego wytopu dla składu szkła (a) 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO; (b) 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO; (c) 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO. Obraz ten ukazuje strukturę niejednorodną.

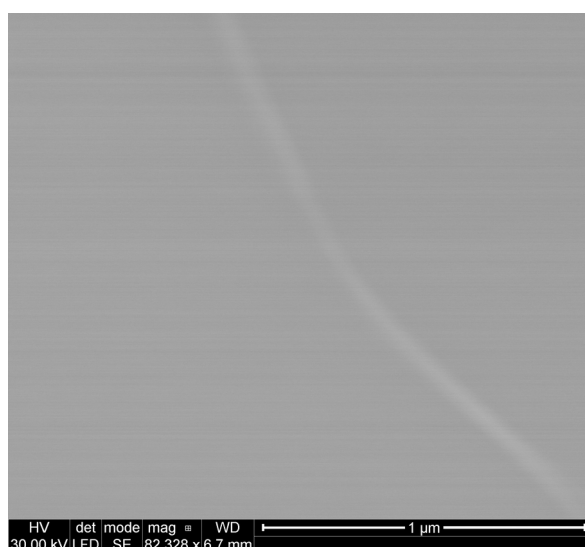
Analogicznie jak na rys. 19 (b – c) tak też na obrazach 20 (a – c) widać strukturę wskazującą możliwość istnienia dwóch faz amorficznych. Rysunki te wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego na przelomach próbek: 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO; 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO; 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO wytworzonych tradycyjną metodą wytopu.



Niejednorodności o rozmiarze mniejszym niż 100 nm są widoczne na przełomach wszystkich szkieł wytworzonych metodą tradycyjnego wytopu oraz na wszystkich przełomach szybko chłodzonego materiału oprócz składu 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO (rysunek 19a). Szkła wytworzone różnymi technikami, to znaczy metodą szybkiego chłodzenia i metodą tradycyjnego wytopu, o takich samych składach różnią się topografią. Największa różnica pomiędzy próbką szybko chłodzoną (rysunek 19c) a wytopioną tradycyjną metodą wytopu występuje dla składu 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO (rysunek 20c). Szybko chłodzone szkło 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO (rysunek 19c) zawiera tylko małe równomiernie rozmieszczone nanostruktury podczas gdy szkło wytopione tradycyjną metodą wytopu 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO (rysunek 20c) zawiera dodatkowo dużo nanostruktur rozmieszczonych nierównomiernie. To sugeruje, że dłuższy czas chłodzenia powoduje powstawanie granul. Próbka szybko chłodzonego szkła 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO (rysunek 19a) jest jedyną próbką, której topografia nie zawiera niejednorodności. Brak niejednorodności jest prawdopodobnie powodowany współistnieniem dwóch czynników: szybkim chłodzeniem i niską zawartością żelaza.



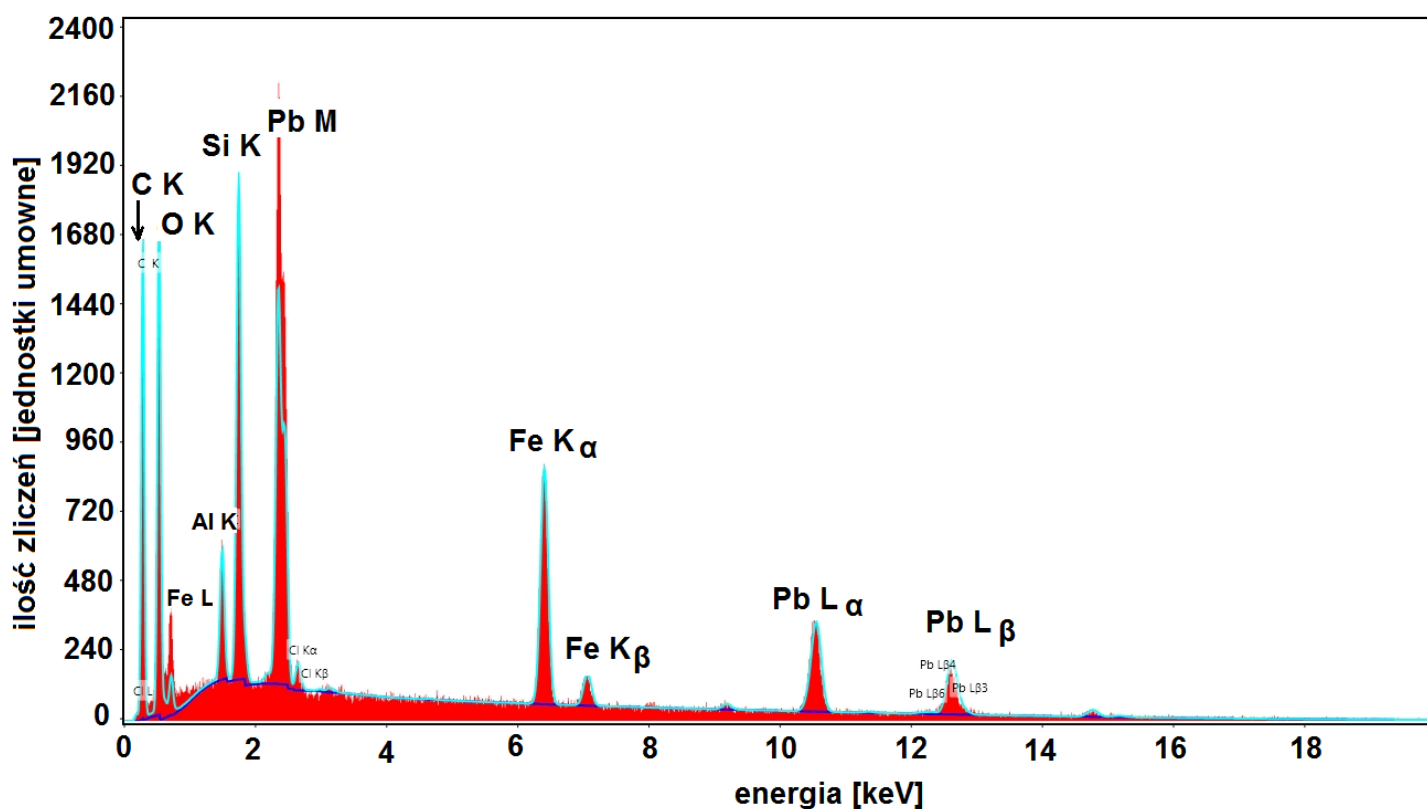
Rys. 21a.



Rys. 21b.

Rys. 21a;b. Obrazy otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykonane na przełomie próbek szybko chłodzonych dla składu szkła 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO i prędkości obrotowej walców odpowiednio (a) 3000 rpm, (b) 4000 rpm ukazują strukturę jednorodną.

Na rys. 21 (a – b) widoczne są obrazy otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykonane na przelomach próbek dla składu szkła 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO i różnych prędkości chłodzenia próbek przy wytwarzaniu to jest odpowiednio (a) 3000 rpm, (b) 4000 rpm. Na rysunkach tych nie widać niejednorodności struktury. Natomiast w próbce widocznej na rysunku 19c o tym samym składzie (17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO) i wytwarzanej metodą szybkiego chłodzenia (2000 rpm) widoczne są granule. Jak widać obecność granul na obrazach mikroskopowych zależy w tym przypadku od prędkości obrotowej walców. Na poprzednio omówionych obrazach 19a (materiał szybko chłodzony) oraz 20a (materiał masowy) stwierdzono, że w przypadku najmniejszej zawartości żelaza (12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO) obecność granul także zależy od prędkości chłodzenia. Dlatego też należy stwierdzić, że zarówno różnica w prędkości chłodzenia jak i skład wpływają na strukturę próbek.



Rys. 22. Widmo EDX (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) czyli spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego; dla próbki o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO wytworzonej metodą szybkiego chłodzenia przy prędkości obrotowej walców 2000 rpm. Widać tutaj maksima pochodzące od pierwiastków obecnych w substratach użytych podczas wytopu szkła. Są to: tlen, krzem, żelazo oraz ołów. Widmo to ukazuje pewną ilość glinu w próbce nie pochodzącego z substratów.

Podczas badania próbki szkła za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, wykonano badanie składu powierzchni próbki za pomocą dostępnego w mikroskopie urządzenia EDX. Na rysunku 22 zostało pokazane widmo EDX dla próbki o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO wytworzonej metodą szybkiego chłodzenia przy prędkości obrotowej walców 2000 rpm. Widać tutaj maksima pochodzące od pierwiastków obecnych w substratach użytych podczas wytopu szkła. Są to: tlen, krzem, żelazo oraz ołów.

*Tab. 2. Skład procentowy uzyskany podczas pomiaru za pomocą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego dla próbki o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO wytworzonej metodą szybkiego chłodzenia przy prędkości obrotowej walców 2000 rpm.*

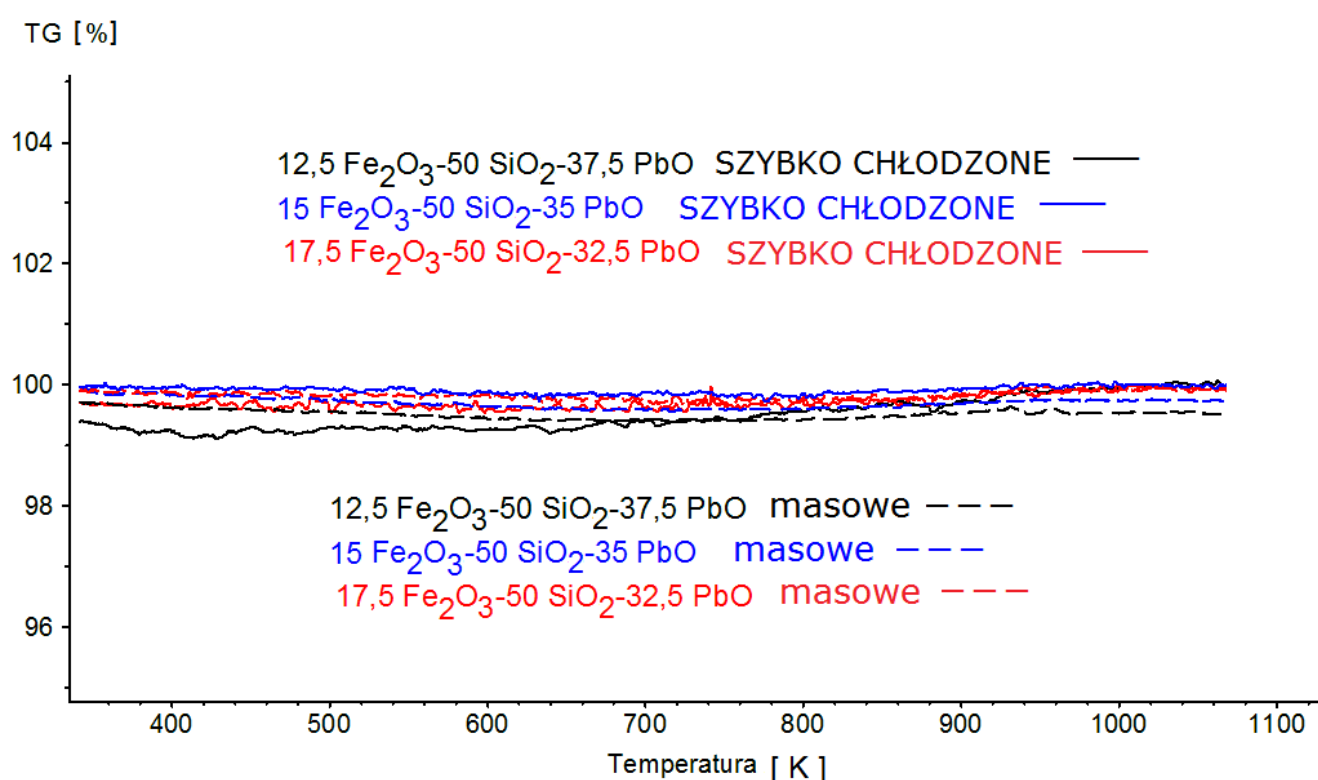
pierwiastek	% masowy	% atomowy	niepewność pomiaru %	intensywność w jednostkach umownych
C	36,26	54,26	8,37	93,77
O	33,94	38,13	10,25	118,8
Al	1,59	1,06	9,38	40,11
Si	4,81	3,08	6,29	160,69
Fe	6,14	1,98	2,63	131,08
Pb	17,26	1,5	7,39	68,12

W tabeli 2 zapisano skład uzyskany dla tej próbki. Widmo EDX oraz tabela 2 ukazują pewną ilość glinu w próbce nie pochodzącego z substratów. Wynika to z dyfundowania glinu z tygla do próbki w trakcie wytopu. W celu przymocowania próbki do podstawki w mikroskopie użyto taśmy węglowej co wyjaśnia pochodzenie wykrytych maksimów charakterystycznych dla węgla.

#### **4.3. Właściwości termiczne szkła krzemionkowo–żelazowo–ołowiowego według badań skaningową kalorymetrią różnicową i termograwimetrią**

Rozszerzalność termiczna szkieł jako materiałów amorficznych jest izotropowa. Szkła poniżej temperatury przejścia szklistego (zeszklenia), często oznaczanej w literaturze jako T<sub>g</sub>, zachowują się jak materiały sprężyste, a powyżej jak przechłodzone ciecze. W celu wyznaczenia tej temperatury przeprowadzono badania za pomocą dylatometrii, termograwimetrii oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej.

Wykres 23a wykonany został przy użyciu danych zebranych za pomocą termograwimetrii (TG) dla wszystkich pierwotnie wytworzonych próbek. Przedstawia on względne zmiany masy próbek w trakcie trwania pomiaru. Na pionowej osi widać sygnał z wagi w funkcji temperatury pomiaru. Nie występują istotne zmiany masy.

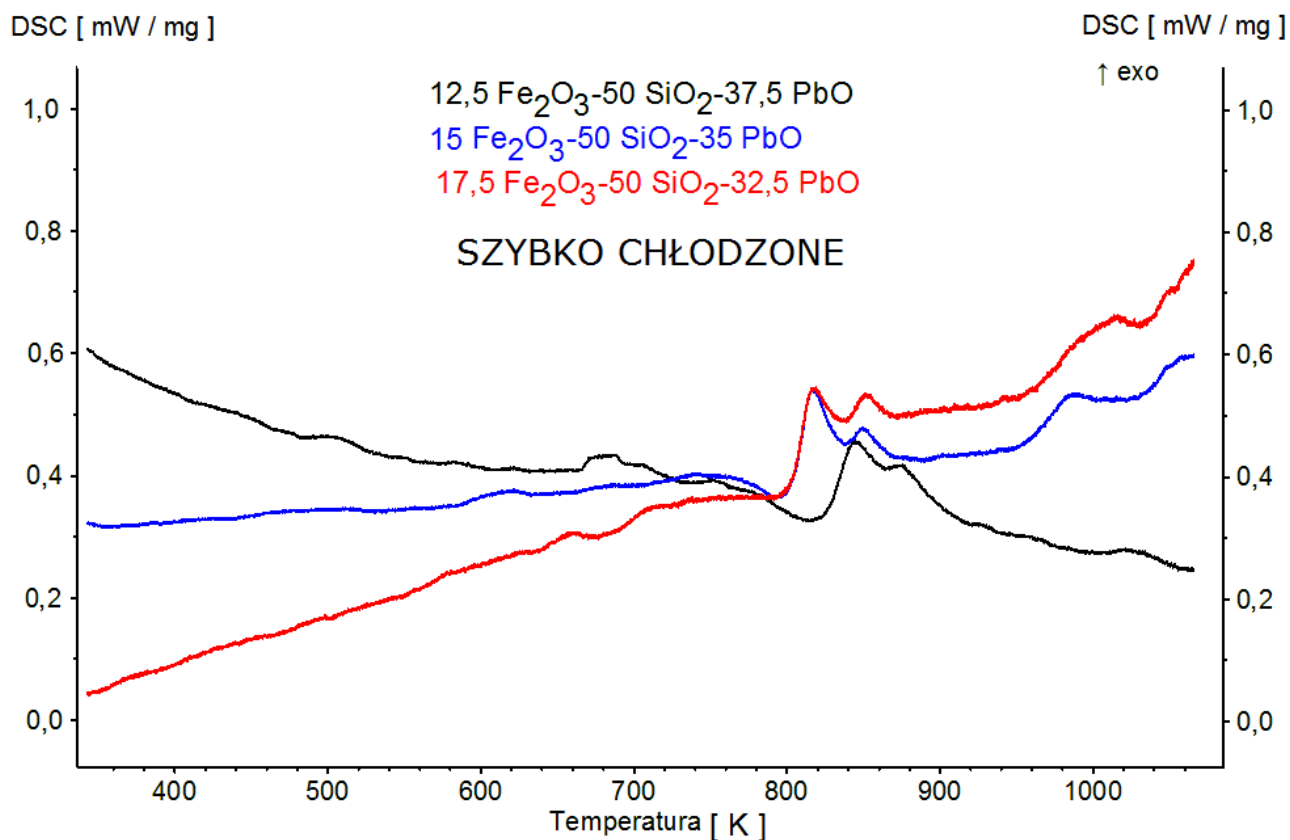


Rys. 23a. Wykres termograwimetryczny (TG) wykreślony dla wszystkich składów szkieł wytworzonych tradycyjną metodą wytopu (próbki masowe) oraz szybko chłodzonych. Na osi pionowej nie są widoczne istotne zmiany masy względem jej wartości początkowej w funkcji temperatury pomiaru.

Rysunki 23 (b – f) przedstawiają wykresy uzyskane przy pomocy skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) dla wszystkich próbek. Demonstrują one różnice w przepływie energii cieplnej z próbki badanej oraz z próbki referencyjnej do otoczenia w funkcji temperatury obu tych próbek. Na osi pionowej widać sygnał proporcjonalny do różnicy przepływu ciepła. Wykres 23b pokazuje energię przemian dla szkła wytworzonego metodą szybkiego chłodzenia, a rysunek 23c dla materiału wytworzonego tradycyjną metodą wytopu. Na wykresach 23 (d – f) widoczne jest porównanie energii przemian dla próbek szybko chłodzonych z energią dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą



wytopu odpowiednio dla składów: 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO (rys. 23d); 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO (rys. 23e); 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO (rys. 23f).

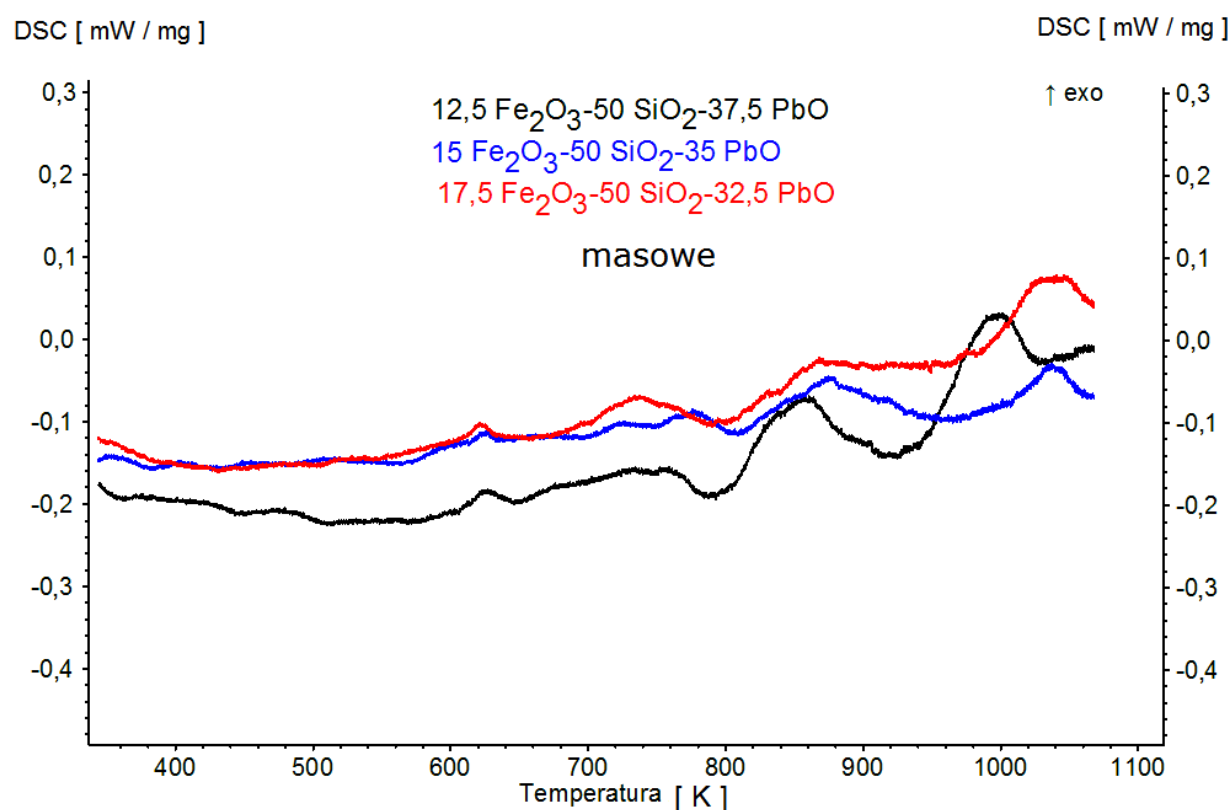


Rys. 23b. Wykres skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) dla wszystkich składów próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia. Przedstawia on różnice w przepływie energii cieplnej z próbki badanej oraz z próbki referencyjnej do otoczenia w funkcji temperatury obu tych próbek. W zakresie temperatury 800 ÷ 1100 K można zauważyć maksima na wykresie świadczące o występowaniu egzotermicznego procesu dla wszystkich materiałów szybko chłodzonych. W szklach o składzie 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO i 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO maksima te występują w tych samych temperaturach, natomiast w materiale 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO ekstremum jest lekko przesunięte ku wyższej temperaturze.

Na rysunku 23b obrazującym wyniki dla szkła szybko chłodzonego (wszystkie składki: 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO, 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO, 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO) można zauważyć maksimum świadczące o występowaniu procesu egzotermicznego w temperaturze około 850 K, najprawdopodobniej jest to krystalizacja szkła. Aby to sprawdzić przeprowadzono dokładniejsze badania opisane w rozdziale 4.5. Widoczne jest też drugie ekstremum w wyższych temperaturach spowodowane efektami energetycznymi towarzyszącym rozpuszczaniu się tygla (Pt-Rh) w materiale próbki. Taki proces opisano w literaturze [74] jako tworzenie roztworów platyny z ołowiem.



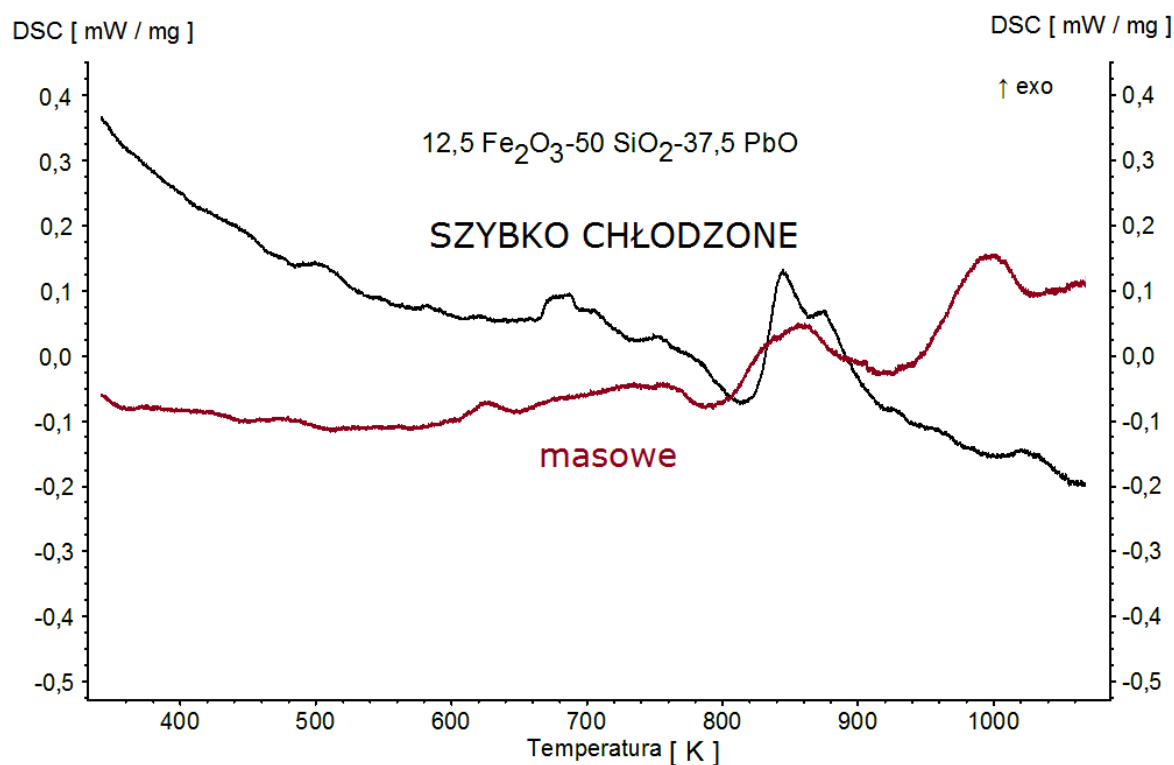
Maksimum niskotemperaturowe występuje w tej samej temperaturze w szybko chłodzonych szklach 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO i 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO. Tak samo jest z maksimum wysokotemperaturowym, natomiast w szybko chłodzonym materiale 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO ekstremum niskotemperaturowe i wysokotemperaturowe jest minimalnie przesunięte ku wyższej temperaturze.



Rys. 23c. Wykres skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) dla wszystkich składów próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu (szkła masowe). Przedstawia on różnice w przepływie energii cieplnej z próbki badanej oraz z próbki referencyjnej do otoczenia w funkcji temperatury obu tych próbek. W zakresie temperatury 800 ÷ 1100 K można zauważyć ekstrema na wykresie świadczące o występowaniu egzotermicznego procesu dla wszystkich składów szkieł. Dla szkła 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO proces ten przebiega w niższej temperaturze niż w przypadku pozostałych składów to znaczy 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO i 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO. Zachowanie materiału 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO odbiega od pozostałych dwóch składów dla materiałów szybko chłodzonych i masowych.

Także na wykresie 23c uzyskanym z pomiarów próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu (dla wszystkich składów: 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO; 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO; 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO) występują maksima egzotermiczne lecz dużo słabsze niż w próbkach szybko chłodzonych. Ekstrema na wykresach przepływu ciepła występują w prawie tych samych temperaturach niezależnie od metody wytopu, co można zobaczyć

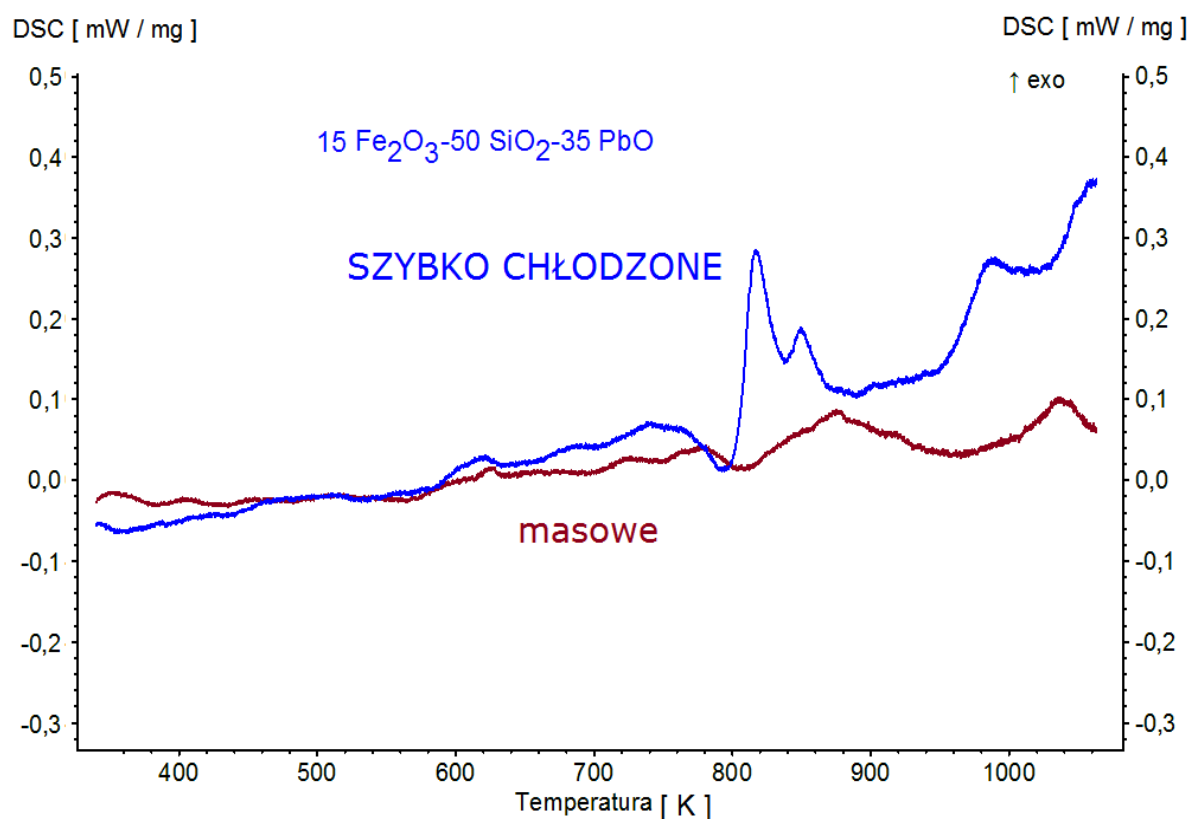
na rysunkach 23d, 23e, 23f. Dla szkła 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO maksimum przebiega w nieznacznie niższej temperaturze niż w przypadku pozostałych składów szkła to znaczy 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO i 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO zarówno dla materiałów szybko chłodzonych, jak i masowych.



Rys. 23d. Wykres skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) wykreślony dla porównania materiałów wytworzonych metodą tradycyjnego wytopu z próbkami szybko chłodzonymi dla składu 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO. W zakresie temperatury 800 ÷ 1100 K można zauważyć maksimum na wykresie świadczące o występowaniu egzotermicznego procesu najprawdopodobniej krystalizacji szkła. Wspomniane ekstremum występuje w nieznacznie różniących się temperaturach zależnie od metody wytopu, poza tym w przypadku materiału szybko chłodzonego energia wymieniona z otoczeniem jest większa. Widoczna jest tendencja malejąca w linii wykresu sporządzonej dla próbki szybko chłodzonej co wynika z umieszczenia tego materiału w tyglu bez pokrywki podczas pomiaru.

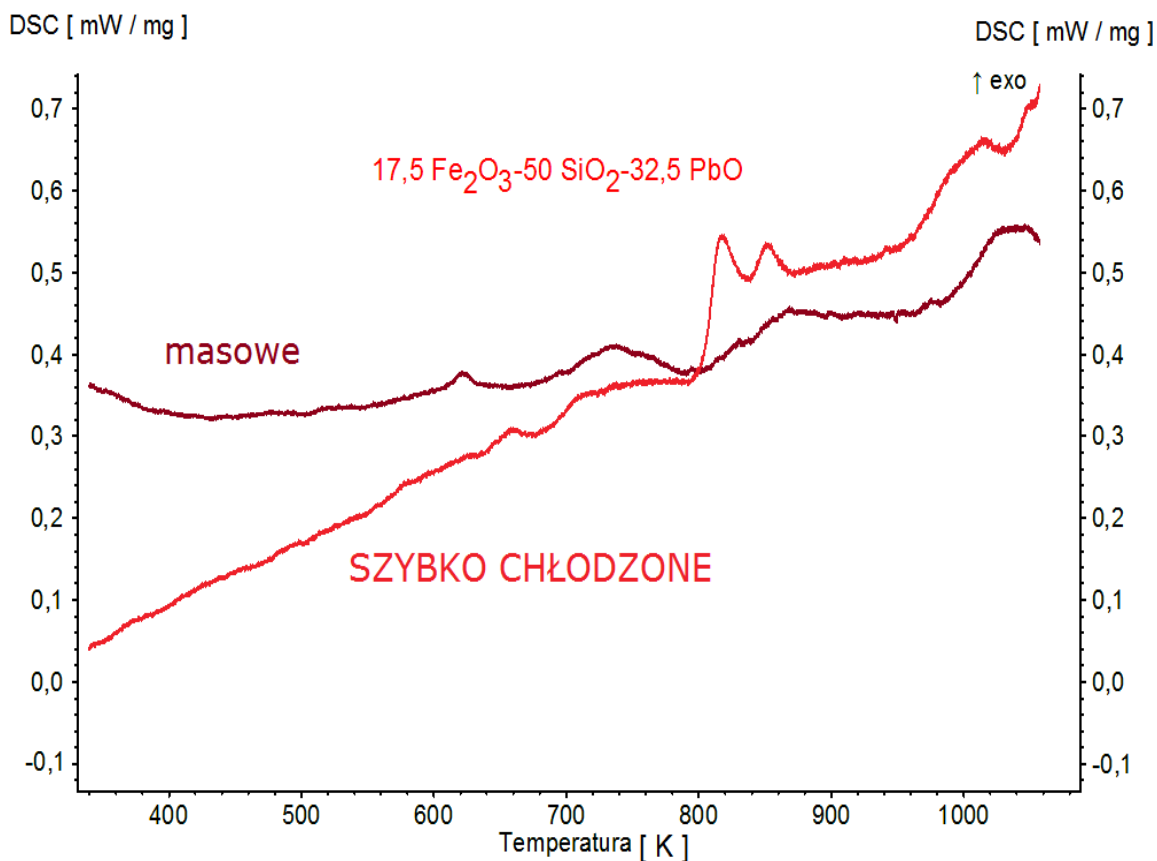
Ciepło oddane przez próbki podczas krystalizacji spada wraz ze wzrostem zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w próbkach wytworzonych zarówno pierwszą jak i drugą metodą. W tym miejscu nasuwa się pytanie dlaczego dla próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia widoczne jest większe maksimum niskotemperaturowe na wykresie skaningowej kalorymetrii różnicowej, natomiast dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu maksima te są dużo słabsze. Materiały szybko chłodzone mogą charakteryzować się większym

stopniem nieuporządkowania struktury niż wytworzone tradycyjną metodą wytopu co tłumaczyłoby większą energię wymienioną z otoczeniem podczas krystalizacji w trakcie badań przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej.



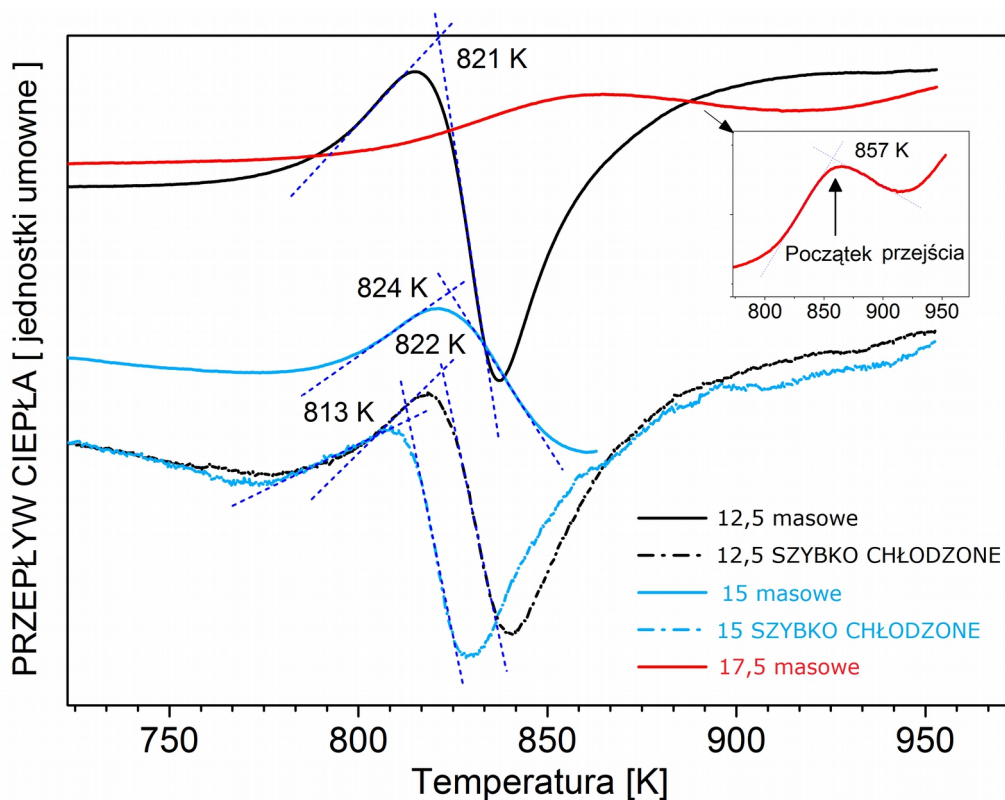
Rys. 23e. Wykres skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) wyrysowany dla porównania materiałów wytworzonych metodą tradycyjnego wytopu z próbkami szybko chłodzonymi dla materiałów 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO. W zakresie temperatury 800 ÷ 1100 K można zauważyć maksimum na wykresie świadczące o występowaniu egzotermicznego procesu, najprawdopodobniej krystalizacji szkła. Wspomniane maksimum występuje w tych samych temperaturach niezależnie od metody wytopu, lecz w przypadku materiału szybko chłodzonego energia wymieniona z otoczeniem jest większa.

Energia efektu energetycznego krystalizacji spada wraz ze wzrostem zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Za wzrost ciepła wymienianego z otoczeniem wraz ze spadkiem zawartości żelaza może być odpowiedzialna krystalizacja magnetoplumbitu, gdyż zawiera on zarówno żelazo jak i ołów. Natomiast gdyby za ten efekt była odpowiedzialna krystalizacja hematytu lub magnetytu to ilość ciepła wymienionego z otoczeniem powinna maleć wraz ze spadkiem zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Rys. 23f. Wykres skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) wyrysowany dla porównania materiałów wytworzonych metodą tradycyjnego wytopu z próbkami szybko chłodzonymi dla szkieł 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO. W zakresie temperatury 800 ÷ 1100 K można zauważyć maksimum na wykresie świadczące o występowaniu egzotermicznego procesu, najprawdopodobniej krystalizacji szkła. Wspomniane ekstremum występuje w tych samych temperaturach niezależnie od metody wytopu, lecz w przypadku materiału szybko chłodzonego energia wymieniona z otoczeniem jest większa.

Na rysunku 23b oraz 23c widoczna jest tendencja malejąca w linii wykresu skaningowej kalorymetrii różnicowej dla materiału 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO wytworzonego metodą szybkiego chłodzenia. Wynika to z umieszczenia tej próbki w tyglu bez pokrywki podczas pomiaru, w przeciwieństwie do reszty próbek. Fakt ten jednak nie utrudnia w sposób znaczący interpretacji wyników.



Rys. 24. Wykres zbiorczy przedstawiający wyniki otrzymane za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej dla pięciu próbek: 12,5  $Fe_2O_3$ -50  $SiO_2$ -37,5  $PbO$  szybko chłodzonej; 12,5  $Fe_2O_3$ -50  $SiO_2$ -37,5  $PbO$  masowej czyli uzyskanej tradycyjną metodą wytopu; 15  $Fe_2O_3$ -50  $SiO_2$ -35  $PbO$  szybko chłodzonej; 15  $Fe_2O_3$ -50  $SiO_2$ -35  $PbO$  masowej oraz 17,5  $Fe_2O_3$ -50  $SiO_2$ -32,5  $PbO$  masowej. Wykres przedstawia różnice przepływu ciepła z próbki badanej oraz próbki referencyjnej do otoczenia w funkcji temperatury tych próbek. Widoczne są niebieskie skrzyżowane linie wyrysowane do wyznaczenia temperatur przejścia szklistego często oznaczane w literaturze jako  $T_g$ . Obok niebieskich przecinających się linii wypisano temperatury  $T_g$ .

Na rysunku 24 widoczny jest wykres zbiorczy wykonany przy użyciu danych pozyskanych za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej w okolicach przejścia szklistego. Na podstawie informacji uzyskanych tą metodą wyznaczono temperaturę zeszklenia  $T_g$ , którą przedstawiono na rysunku 24 oraz w tabeli 3. Nie zaobserwowano znaczących różnic w temperaturze zeszklenia.

Podsumowując można stwierdzić, że na każdym wykresie skaningowej kalorymetrii różnicowej widoczne są dwa maksima w zakresie temperatury 800 ÷ 1100 K. Pierwsze z nich świadczy zapewne o występowaniu krystalizacji. Drugie ekstremum występujące w wyższych temperaturach spowodowane jest efektami energetycznymi towarzyszącym rozpuszczaniu się tygla (Pt-Rh) w materiale próbki. Taki proces został opisany w literaturze [74]. Krystalizacja oraz rozpuszczanie się cieczy i ciał stałych są procesami, które przebiegają bez zmiany masy, co oznacza, że nie mogą powodować zmian co widać na wykresie

termograwimetrycznym (rys. 23a).

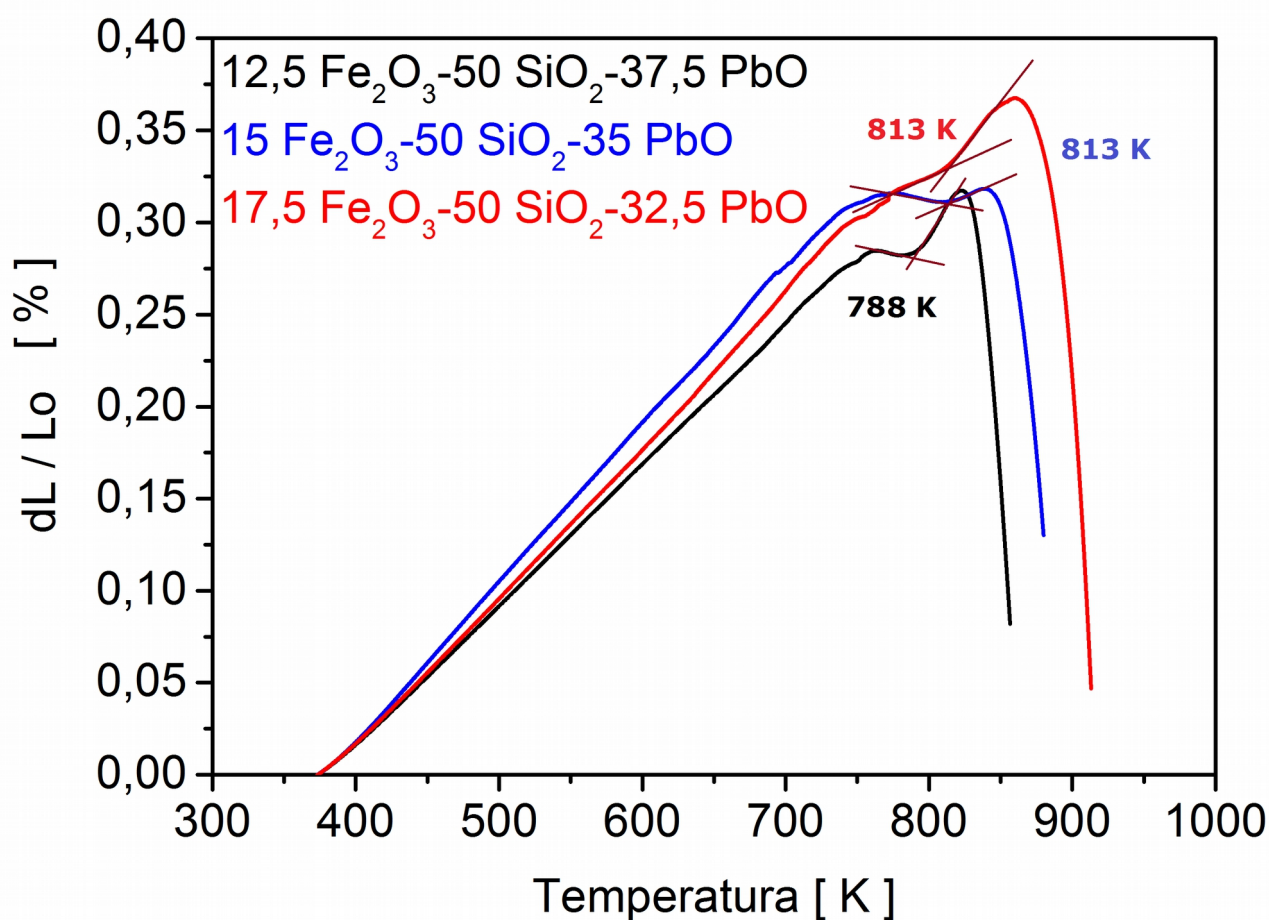
Tabela 3. Współczynnik rozszerzalności termicznej oraz temperatura zeszklenia wyznaczona metodą dylatometryczną i DSC dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu.

próbka	jednostka miary	12,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50 SiO <sub>2</sub> – 37,5 PbO masowa	15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50 SiO <sub>2</sub> – 35 PbO masowa	17,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50 SiO <sub>2</sub> – 32,5 PbO masowa
wartość współczynnika rozszerzalności termicznej	[ K <sup>-1</sup> ]	7,7·10 <sup>-6</sup> (± 1,1·10 <sup>-6</sup> )	8,6·10 <sup>-6</sup> (± 1,9·10 <sup>-6</sup> )	8,2·10 <sup>-6</sup> (± 2,3·10 <sup>-6</sup> )
wartość temperatury zeszklenia wyznaczona metodą dylatometryczną	[ K ]	788 (± 1)	813 (± 1)	813 (± 1)
wartość temperatury zeszklenia wyznaczona za pomocą DSC	[ K ]	821 (± 1)	824 (± 1)	857 (± 1)

#### 4.4. Dylatometryczne badania rozszerzalności temperaturowej

Na wykresie 25 pokazano względne wydłużenie próbki w funkcji temperatury dla szkła 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO; 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO; 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO wytworzonego tradycyjną metodą wytopu. Rysunek ten wykonano z danych pozyskanych przy użyciu dylatometru. Na wykresie 25 zaznaczono także dylatometryczną temperaturę zeszklenia. Dla wszystkich składów widoczny jest początkowo liniowy przyrost długości próbki wraz ze wzrostem temperatury. Następnie widać przegięcie linii wykresu spowodowane wejściem w obszar temperatury zeszklenia. Na końcu wykres kieruje się ku dołowi z powodu płynięcia próbki. Współczynnik rozszerzalności termicznej uzyskany przy użyciu metody dylatometrycznej był mierzony w zakresie temperatur 200 ÷ 400 °C czyli poniżej temperatury zeszklenia próbki, by zmiana właściwości mechanicznych w temperaturze zeszklenia nie wpłynęła na pomiar. Współczynnik ten dla szkła 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO wynosi (7,7·10<sup>-6</sup> ± 1,1·10<sup>-6</sup>) K<sup>-1</sup>, dla zawartości 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO

wynosi  $(8,6 \cdot 10^{-6} \pm 1,9 \cdot 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ , natomiast dla materiału  $17,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}32,5 \text{ PbO}$  wynosi  $(8,2 \cdot 10^{-6} \pm 2,3 \cdot 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ . Uzyskane wartości współczynnika rozszerzalności termicznej nie odbiegają od wartości dla szkieł krzemionkowych takich jak materiały  $\text{SiO}_2\text{-PbO}$  o zawartości  $22,2 \div 51,7 \text{ mol\% PbO}$ , których współczynnik rozszerzalności termicznej wynosi  $(4,1 \div 12,8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [81]. Nie różnią się też od szkieł  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  oraz  $\text{SiO}_2\text{-SrO}$  w obu przypadkach o zawartości  $40 \div 90 \text{ mol\% SiO}_2$  posiadających współczynnik rozszerzalności temperaturowej  $(2,8 \div 12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [82].



Rys. 25. Wykres przedstawiający wydłużenie próbek w zależności od zadanej temperatury wykonany przy użyciu danych otrzymanych za pomocą dylatometrii dla trzech składów szkieł to jest  $12,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}37,5 \text{ PbO}$ ;  $15 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}35 \text{ PbO}$  oraz  $17,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ SiO}_2\text{-}32,5 \text{ PbO}$ . Wszystkie próbki zostały wytworzone za pomocą tradycyjnej metody wytopu (próbki masowe). Na wykresie zaznaczono temperaturę zeszklenia.



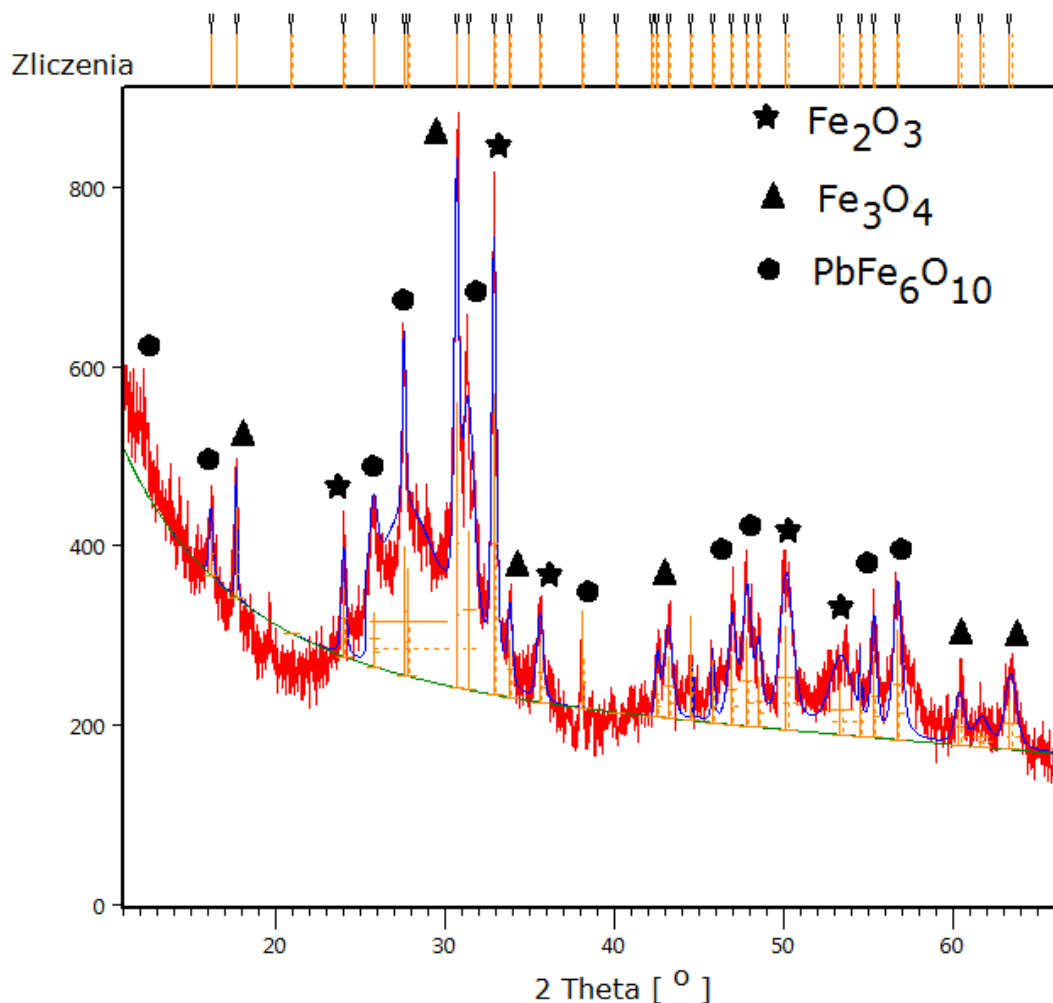
Jak można wnioskować z danych zawartych w tabeli 3 występują pewne niewielkie różnice pomiędzy temperaturą przejścia szklistego wyznaczoną metodą dylatometryczną, a temperaturą zeszklenia wyznaczoną przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej. Temperatura  $T_g$  wyznaczona przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej jest zawsze większa od temperatury  $T_g$  wyznaczonej metodą dylatometryczną, co wynika z przeprowadzenia pomiarów przy różnej prędkości grzania. Wyznaczona temperatura przejścia szklistego  $788 \div 857$  K jest wyższa niż dla przykładowego szkła krzemionkowego  $\text{SiO}_2\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dla którego wynosi  $623 \div 779$  K o składzie  $x\text{SiO}_2\text{-}[31,2 \div 60,0]$   $\text{PbO-[0,3 \div 0,6] Fe}_2\text{O}_3\text{-[0,3 \div 0,6] Al}_2\text{O}_3$  [83].

#### 4.5. Badania struktury próbki rekrytalizowanej

Próbkę szkła  $15 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-50 SiO}_2\text{-35 PbO}$  wytworzonego pierwotnie metodą szybkiego chłodzenia poddano procesowi wygrzewania w celu sprawdzenia od jakiej substancji pochodzi maksimum krystalizacyjne na wykresie otrzymanym za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (por. rys. 23b oraz 23e). Poniżej zaprezentowano wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej wykonane na tym materiale.

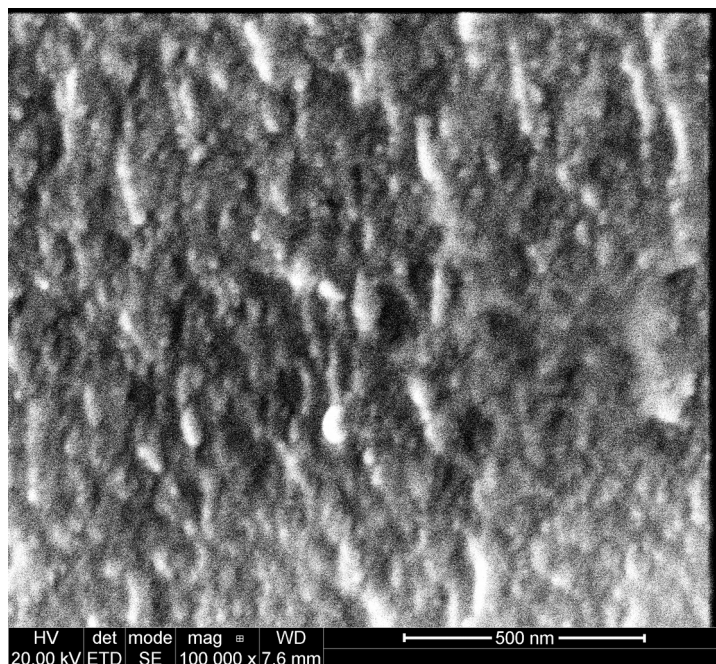
Na rysunku 26 widoczny jest dyfraktogram rentgenowski dla tej próbki, wykonany metodą proszkową na próbce poddanej wygrzewaniu przez 10 godzin w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ . Kształt dyfraktogramu wskazuje, że próbka po wygrzewaniu ma strukturę szkło-ceramiczną. Identyfikacja struktury próbki przed i po wygrzewaniu została przeprowadzona za pomocą programu PANalytical HighScore Plus na podstawie wyników otrzymanych dyfraktometrem rentgenowskim. Pojawiające się, na skutek krystalizacji maksima, na dyfraktogramie przypisano do związków żelaza: hematytu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oraz magnetoplumbitu  $\text{PbFe}_6\text{O}_{10}$ . Oznaczenia zidentyfikowanych, wykrytych substancji widoczne są na rysunku 26.





Rys. 26. Dyfraktogram rentgenowski przedstawiający wyniki pomiaru otrzymane metodą proszkową dla próbki o składzie 15  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –50  $\text{SiO}_2$ –35  $\text{PbO}$  po wygrzewaniu przez 10 godzin w temperaturze 600 °C. Próbkę pierwotnie wytworzono metodą szybkiego chłodzenia. Oznaczenia zidentyfikowanych, wykrystalizowanych substancji widoczne są na obrazie. Kształt dyfraktogramu wskazuje, że próbka po wygrzewaniu ma strukturę szkło–ceramiczną.

Rysunek 27 został wykonany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego na przełomie próbki o składzie 15  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –50  $\text{SiO}_2$ –35  $\text{PbO}$ . Na tym obrazie widoczna jest struktura materiału wytworzonego początkowo metodą szybkiego chłodzenia z temperatury odlewania 1350 °C do temperatury pokojowej, a następnie poddanego wygrzewaniu przez 10 godzin w temperaturze 600 °C. Próbka pierwotna miała strukturę amorficzną. Na obrazie tym można zauważyć niejednorodności struktury powstałe podczas procesu wygrzewania.

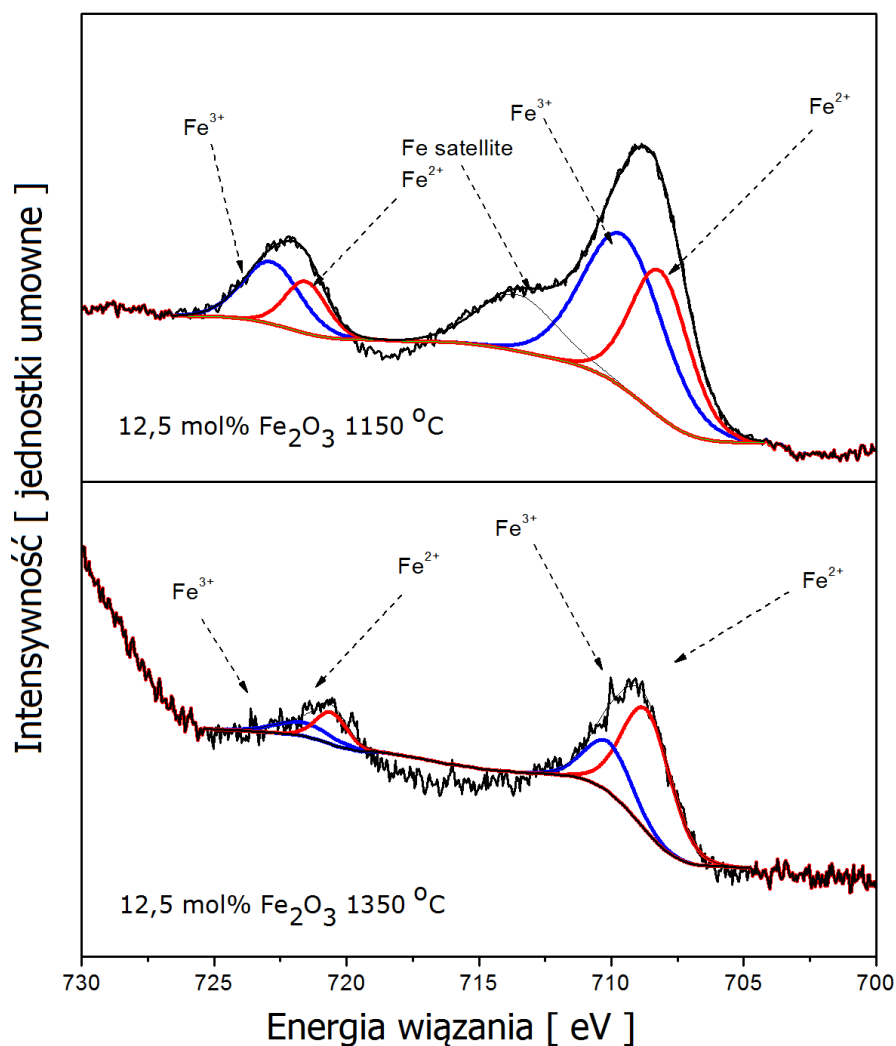


Rys. 27. Struktura obserwowana na przełomie próbki pod skaningowym mikroskopem elektronowym po wygrzewaniu przez 10 godzin w temperaturze 600 °C. Zobrazowano materiał o składzie 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO wytworzony pierwotnie metodą szybkiego chłodzenia.

#### 4.6. Pomiar stanów walencyjnych rentgenowską spektroskopią fotoelektronów XPS

Jony żelaza na różnym stopniu utleniania różnią się własnościami magnetycznymi, wpływają też znacząco na właściwości elektryczne. Dlatego też w celu ustalenia na jakim stopniu utleniania występuje żelazo w wytworzonych próbkach szkła przeprowadzono badania za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów.

Badania przeprowadzone zostały na próbkach o tym samym składzie powstałych w dwóch temperaturach wytopu 1150 °C i 1350 °C. Pomiar przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Wybrano część zakresu widma odpowiadającą energii wiązania elektronów dla jonów żelaza.



Rys. 28. Widmo rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów wykonane w temperaturze pokojowej dla próbek szkła o składzie 12,5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –50  $\text{SiO}_2$ –37,5  $\text{PbO}$  wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia. Widoczny zakres energii wiązania odpowiada jonom żelaza. Na górnej części obrazu przedstawiono widmo dla materiału wytopionego w 1150 °C, a poniżej widać widmo dla próbki o tym samym składzie wytopionej w temperaturze 1350 °C.

Na rysunku 28 przedstawiono widmo rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Na górnej części obrazu widoczne jest widmo dla próbki wytopionej metodą szybkiego chłodzenia w 1150 °C, a poniżej można zobaczyć widmo dla materiału o tym samym składzie, wytopionego w temperaturze 1350 °C. Wraz ze zmianą temperatury wytopu na wyższą zwiększa się także koncentracja jonów żelaza na niższym, drugim stopniu utleniania. W konsekwencji maleje koncentracja jonów żelaza na trzecim stopniu utleniania. Zmiany stopnia utleniania sugerowała także zmiana koloru próbek wytopionych w różnych temperaturach. Szkło wytopione poniżej 1200 °C jest brunatne, natomiast wytworzone

powyżej tej temperatury jest czarne. Na podstawie pola pod wykresem widma rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów wyliczono stosunek koncentracji jonów żelaza na dwóch stopniach utleniania. Dla szkła wytopionego w temperaturze 1150 °C wynosił on  $Fe^{2+} / Fe^{3+} = 0,68$ . Natomiast dla szkła o tym samym składzie wytopionego w 1350 °C wynosił on  $Fe^{2+} / Fe^{3+} = 2,6$ .

#### **4.7. Podsumowanie badań struktury i właściwości termicznych szkła krzemionkowo-żelazowo-olowiowego**

Pomiary wykonane za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej potwierdzają amorficzność wszystkich wyjściowych próbek. Dla materiałów otrzymanych metodą szybkiego chłodzenia oraz tradycyjną techniką wytopu otrzymany dyfraktogram jest charakterystyczny dla ciał amorficznych i nie widać na nim maksimów typowych dla ciał krystalicznych. Próbki wytworzone w trzech różnych prędkościach chłodzenia to jest 2000 rpm, 3000 rpm i 4000 rpm dla składu 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO mają również strukturę amorficzną. Na obrazach otrzymanych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej widoczna jest topografia wszystkich wyjściowych próbek. Zarówno otrzymanych tradycyjną metodą wytopu jak i szybko chłodzonych. Jednorodność tej struktury zależy od składu i prędkości chłodzenia. Badania opisane powyżej sugerują istnienie dwóch faz amorficznych.

W przypadku przeprowadzonych badań przy pomocy skaningowej kalorymetrii różnicowej można stwierdzić, iż maksima na wykresach uzyskanych metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej, świadczące o występowaniu egzotermicznych procesów występują w prawie tych samych temperaturach w materiałach o różnym składzie. Maksima te występują w próbkach wytworzonych zarówno metodą szybkiego chłodzenia jak i tradycyjną techniką wytopu. Jednakże w materiałach wytworzonych tą drugą metodą maksima te są słabsze, co oznacza mniejsze ciepło wymienione z otoczeniem. Za wzrost ciepła wymienianego z otoczeniem wraz ze spadkiem zawartości żelaza może być odpowiedzialna krystalizacja magnetoplumbitu. Na każdym wykresie skaningowej kalorymetrii różnicowej widoczne są dwa maksima w zakresie temperatur 800 ÷ 1100 K. Pierwsze z nich świadczy o występowaniu krystalizacji. Drugie ekstremum występujące w wyższych temperaturach spowodowane jest efektami energetycznymi towarzyszącym

rozpuszczaniu się tygla (Pt–Rh) w materiale próbki.

Z pomiarów grawimetrycznych wynika, że nie ma istotnych zmian masy przy ogrzewaniu próbki w atmosferze syntetycznego powietrza.

Występują pewne niewielkie różnice pomiędzy temperaturą przejścia szklistego wyznaczoną metodą dylatometryczną, a temperaturą zeszklenia wyznaczoną przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej. Temperatura  $T_g$  wyznaczona przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej jest zawsze większa od temperatury  $T_g$  wyznaczonej metodą dylatometryczną, co wynika z przeprowadzenia pomiarów przy różnej prędkości grzania.

Współczynnik rozszerzalności termicznej uzyskany przy użyciu metody dylatometrycznej w zakresie w zakresie temperatur  $200 \div 400 \text{ }^\circ\text{C}$  dla szkła  $12,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ SiO}_2\text{--}37,5 \text{ PbO}$  wynosi  $(7,7 \cdot 10^{-6} \pm 1,1 \cdot 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ , dla składu  $15 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ SiO}_2\text{--}35 \text{ PbO}$  wynosi  $(8,6 \cdot 10^{-6} \pm 1,9 \cdot 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ . Natomiast współczynnik ten dla szkła  $17,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ SiO}_2\text{--}32,5 \text{ PbO}$  wynosi  $(8,2 \cdot 10^{-6} \pm 2,3 \cdot 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ .

Z badań przeprowadzonych za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów wynika, iż wraz ze zmianą temperatury wytopu na wyższą, zwiększa się także ilość jonów żelaza na niższym, drugim stopniu utleniania. Na podstawie pola pod wykresem widma rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów wyliczono stosunek jonów żelaza na dwóch stopniach utleniania. Dla szkła wytopionego w temperaturze  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  wynosił on  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 0,68$ . Natomiast dla szkła o tym samym składzie wytopionego w  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  wynosił on  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 2,6$ .

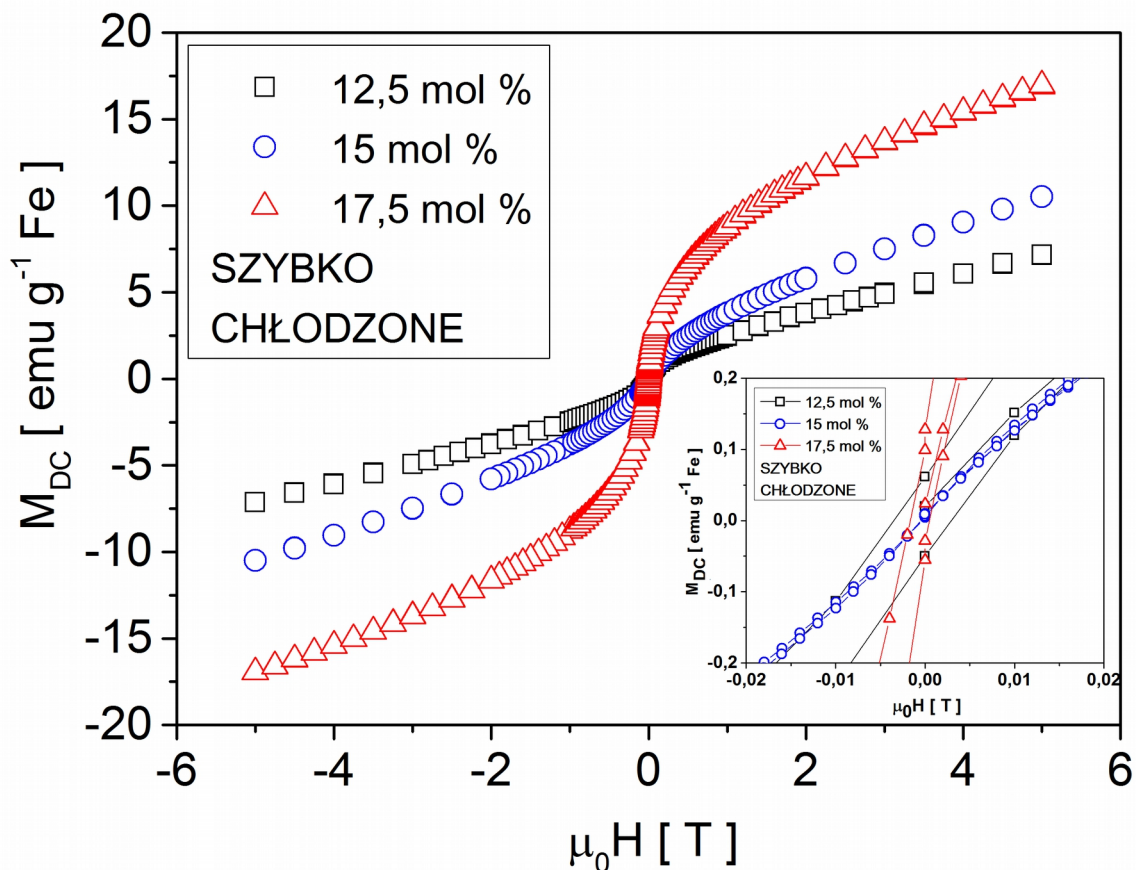
Z kolei kształt dyfraktogramu rentgenowskiego uzyskanego dla próbki wygrzewanej wskazuje że próbka ta ma strukturę szkło–ceramiczną. Ujawnione, w tym dyfraktogramie, maksima przypisano do: hematytu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oraz magnetoplumbitu  $\text{PbFe}_6\text{O}_{10}$ .



## 5. Właściwości magnetyczne szkła krzemionkowo-żelazowo-olowiowego

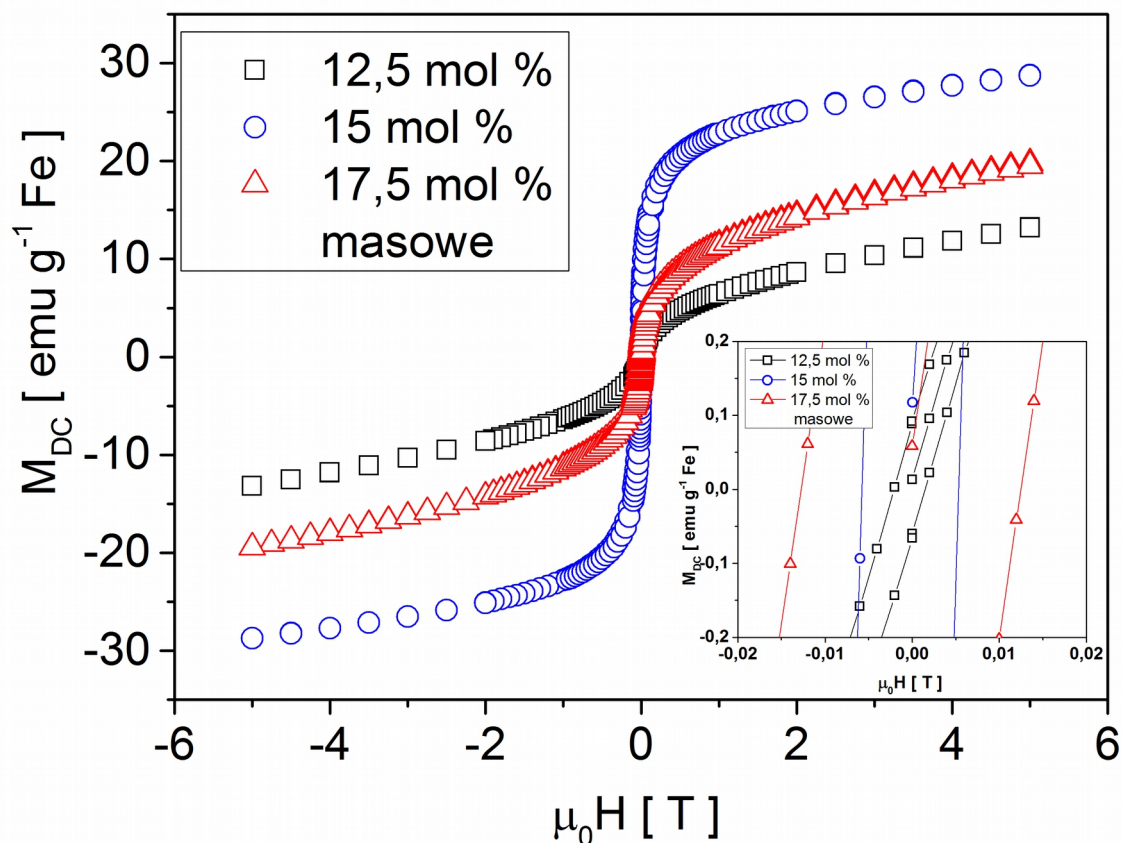
### 5.1. Pomiary magnetyzacji stałoprądowej

W trakcie badań zmierzono wartość magnetyzacji stałoprądowej, którą podzielono przez masę naważonego tlenku żelaza (III) użytego jako substrat przy wytwarzaniu szkła, a następnie pomnożono przez masę molową  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wynoszącą 159,6882 g/mol i podzielono przez masę dwóch moli Fe, gdyż taka ilość żelaza przypada na mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Postępując w ten sposób otrzymano wartość magnetyzacji stałoprądowej na jednostkę masy żelaza obecnego w próbce.



Rys. 29a. Magnetyzacja stałoprądowa w funkcji przyłożonego pola magnetycznego zmierzona w temperaturze 300 K (a) magnetyzacja dla próbek szybko chłodzonych zmierzona w polu magnetycznym  $-5 \div 5$  T. Ramka wewnątrz pokazuje początek układu współrzędnych. Widoczne są pętle histerezy magnetycznej.





Rys. 29b. Magnetyzacja stałoprądowa w funkcji przyłożonego pola magnetycznego zmierzona w temperaturze 300 K (b) magnetyzacja dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu zmierzona w polu magnetycznym  $-5 \div 5$  T. Ramka wewnątrz pokazuje początek układu współrzędnych. Wyraz masowe oznacza próbki wytworzone tradycyjną metodą wytopu. Widoczne są pętle histerezy magnetycznej dla małych pól.

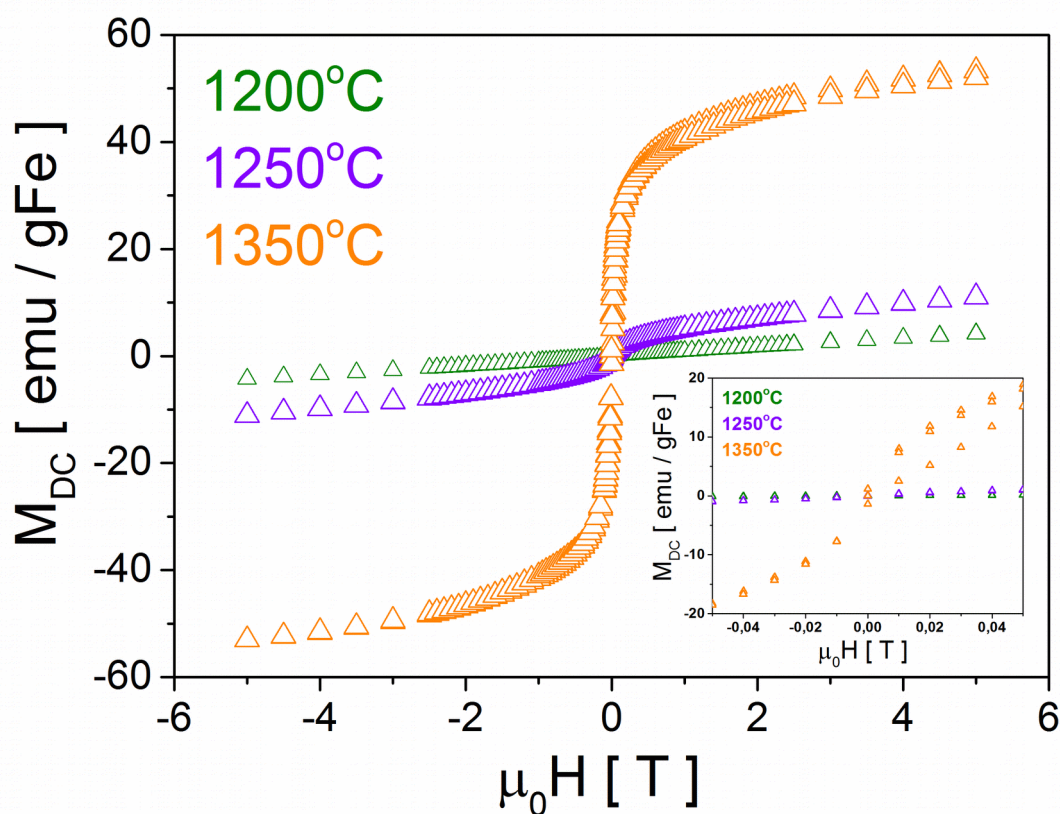
Rysunki 29a oraz 29b przedstawiają zmierzoną magnetyzację stałoprądową, w funkcji przyłożonego pola magnetycznego odpowiednio dla próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia na obracających się walcach (rysunek 29a) oraz dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu (rysunek 29b). Obie grupy próbek wykazują istnienie pętli histerezy magnetycznej. Jak można zauważyć wszystkie próbki otrzymane metodą szybkiego chłodzenia na rotujących walcach posiadają mniejszą wartość pozostałości magnetycznej niż próbki otrzymane tradycyjną metodą wytopu. Podobna zależność występuje także w przypadku koercji. Próbki szkła szybko chłodzonego wykazują najmniejszą koercję magnetyczną dla składu 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO a największą dla zawartości 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO. Na rysunku 29b można zauważyć złamanie systematyczności widocznej na wykresie 29a. Szkła wytworzone metodą tradycyjnego wytopu wykazuje inne zachowanie a mianowicie szerokość pętli histerezy magnetycznej zwiększa się wraz



ze wzrostem zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w szkłe przy czym pozostałość magnetyczna osiąga swoje maksimum dla zawartości 15 mol% tlenku żelaza (III) ( $15 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ SiO}_2\text{--}35 \text{ PbO}$ ), a minimum osiąga w przypadku zawartości 12,5 mol% tlenku żelaza (III) ( $12,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ SiO}_2\text{--}37,5 \text{ PbO}$ ). Koercję i pozostałość magnetyczną dla wszystkich próbek szkła zebrano w tabeli 4. Próbki szkła wytworzone w toku pracy są średnio twarde magnetycznie lub twarde magnetycznie w zależności od składu i metody wytworzenia. Przy czym termin średnio twarde magnetycznie oznacza pozostałość magnetyczną w zakresie  $1 \div 10 \text{ kA m}^{-1}$ , a termin twarde magnetycznie oznacza pozostałość magnetyczną o wartości większej od  $10 \text{ kA m}^{-1}$ .

*Tabela 4. Koercja i pozostałość magnetyczna dla wszystkich pierwotnych próbek. Próbka masowa – próbka wytworzona tradycyjną metodą wytopu, odlana na gorącą powierzchnię.*

skład próbki [ mol% ]	$\mu_0 H_c$ koercja magnetyczna [ mT ]		$M_R$ pozostałość magnetyczna [ emu / gFe ]	
	szybko chłodzona	masowa	szybko chłodzona	masowa
$12,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ SiO}_2\text{--}37,5 \text{ PbO}$	0,049	0,065	6,49	3,57
$15 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ SiO}_2\text{--}35 \text{ PbO}$	0,006	2,133	0,08	11,1
$17,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ SiO}_2\text{--}32,5 \text{ PbO}$	0,025	0,946	2,14	25,17



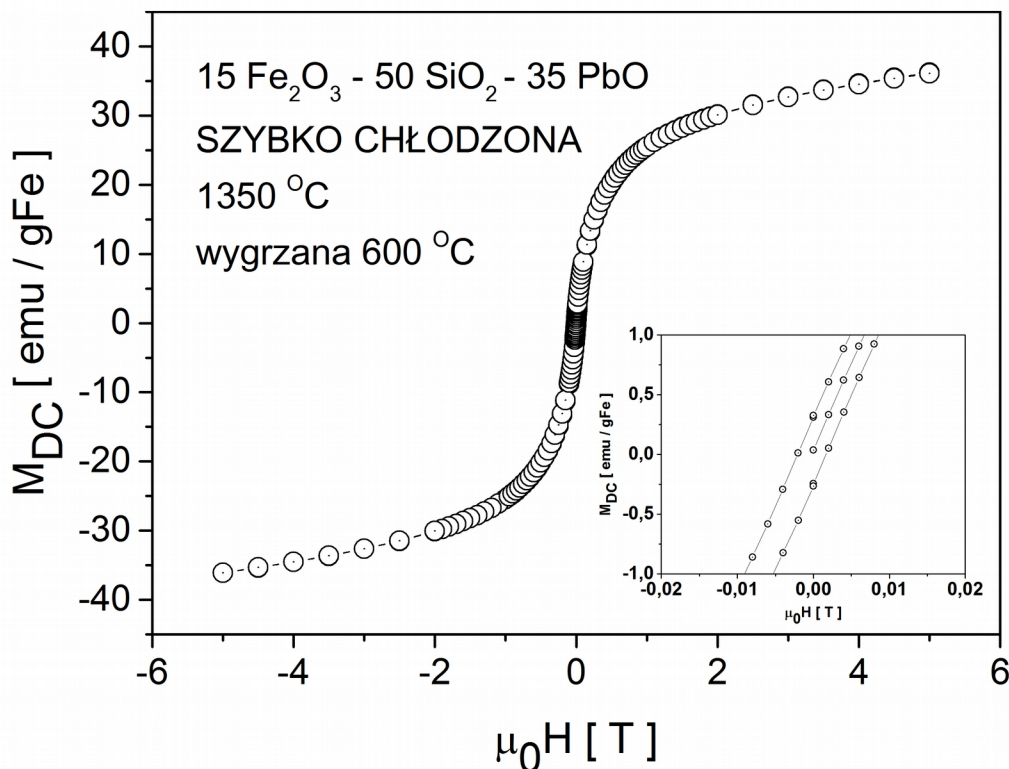
Rys. 30. Magnetyzacja stałoprądowa w funkcji przyłożonego pola magnetycznego zmierzona w temperaturze 300 K, w polu magnetycznym  $-5 \div 5$  T. Wykres został wykonany dla próbek wytopionych tradycyjną metodą wytopu w temperaturze 1200 °C; 1250 °C oraz 1350 °C o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO. Ramka wewnątrz pokazuje początek układu współrzędnych.

Na rysunku 30 widoczny jest wykres magnetyzacji stałoprądowej w funkcji przyłożonego pola magnetycznego zmierzonej w temperaturze 300 K. Wykres został wykonany dla próbek wytopionych tradycyjną metodą wytopu w temperaturach odpowiednio 1200 °C, 1250 °C oraz 1350 °C o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO. Są to materiały wytwarzane w innej serii niż szkła, dla których wykonano wykresy 29a oraz 29b. Ramka wewnątrz rysunku pokazuje ten sam wykres w pobliżu początku układu współrzędnych. Na tych wykresach widać wzrost nasycenia magnetyzacji oraz przenikalności magnetycznej wraz ze wzrostem temperatury wytopu. Największy wzrost tych wielkości fizycznych następuje przy przejściu od temperatury 1250 °C do 1350 °C. Wzrost temperatury powyżej 1200 °C inicjuje zmianę stopnia utlenienia żelaza, a to zwiększa sprzężenie momentów magnetycznych i powoduje pojawienie się właściwości ferromagnetycznych, a także większego uporządkowania się momentów magnetycznych w materiale.

Porównanie materiałów wytworzonych w tych samych warunkach (temperatura wytopu 1350 °C, tradycyjna technika wytopu, skład 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO) i z tych samych odczynników, pochodzących z różnych serii, wskazuje, iż szkła te posiadają pewne różnice w wartościach magnetyzacji. Sugeruje to, że istnieje jeszcze dodatkowy czynnik wpływający na właściwości magnetyczne nieuchwycony w trakcie badań. Próbka wytworzona jako jedna z serii próbek otrzymanych w różnych temperaturach wytopu (rysunek 30; temperatura wytopu 1350 °C) wykazuje wyższe nasycenie magnetyzacji niż materiał wytworzony w tych samych warunkach i pochodzący z innej serii (rysunek 29b; skład 17,5 mol%). Jednocześnie nasycenie magnetyzacji dla próbki 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO z rysunku 29b jest większe od tegoż nasycenia dla próbek wytopionych w temperaturach 1200 °C i 1250 °C z rysunku 30 (także 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO).

## 5.2. Pomiary magnetyzacji stałoprądowej próbki rekrytalizowanej

Na rysunku 31 widoczny jest wykres magnetyzacji stałoprądowej w funkcji przyłożonego pola magnetycznego, zmierzonej w temperaturze 300 K, dla próbki o składzie 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO. Materiał ten został pierwotnie wytworzony metodą szybkiego chłodzenia, a następnie wygrzany przez 10 h w temperaturze 600 °C. Ramka wewnątrz pokazuje ten sam wykres blisko początku układu współrzędnych. Porównując wykresy magnetyzacji próbki po krystalizacji i próbki wyjściowej można zauważyć, iż próbka po krystalizacji ma większą pozostałość magnetyczną niż przed tym procesem. To sugeruje wykrystalizowanie się ferromagnetycznych związków żelaza. Fakt ten pasuje do zidentyfikowanych substancji na dyfraktogramie rentgenowskim: hematytu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, magnetytu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz magnetoplumbitu PbFe<sub>6</sub>O<sub>10</sub>. Magnetyt i magnetoplumbit mają właściwości ferromagnetyczne [84; 85], a hematyt paramagnetyczne [78; 85]. Wykrystalizowanie ziaren o większej przenikalności magnetycznej niż matryca powoduje zmianę właściwości w sposób nieodrastyczny. Pozostałość magnetyczna jest większa tylko kilkukrotnie niż w przypadku próbki niekrystalizowanej.



Rys. 31. Magnetyzacja stałoprądowa w funkcji przyłożonego pola magnetycznego zmierzona w temperaturze 300 K, w polu magnetycznym  $-5 \div 5$  T. Wykres został wykonany dla próbki wytopionej w temperaturze 1350 °C o składzie 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO. Materiał ten pierwotnie wytworzono metodą szybkiego chłodzenia, a następnie wygrzano przez 10 h w temperaturze 600 °C. Ramka wewnątrz pokazuje początek układu współrzędnych tego wykresu.

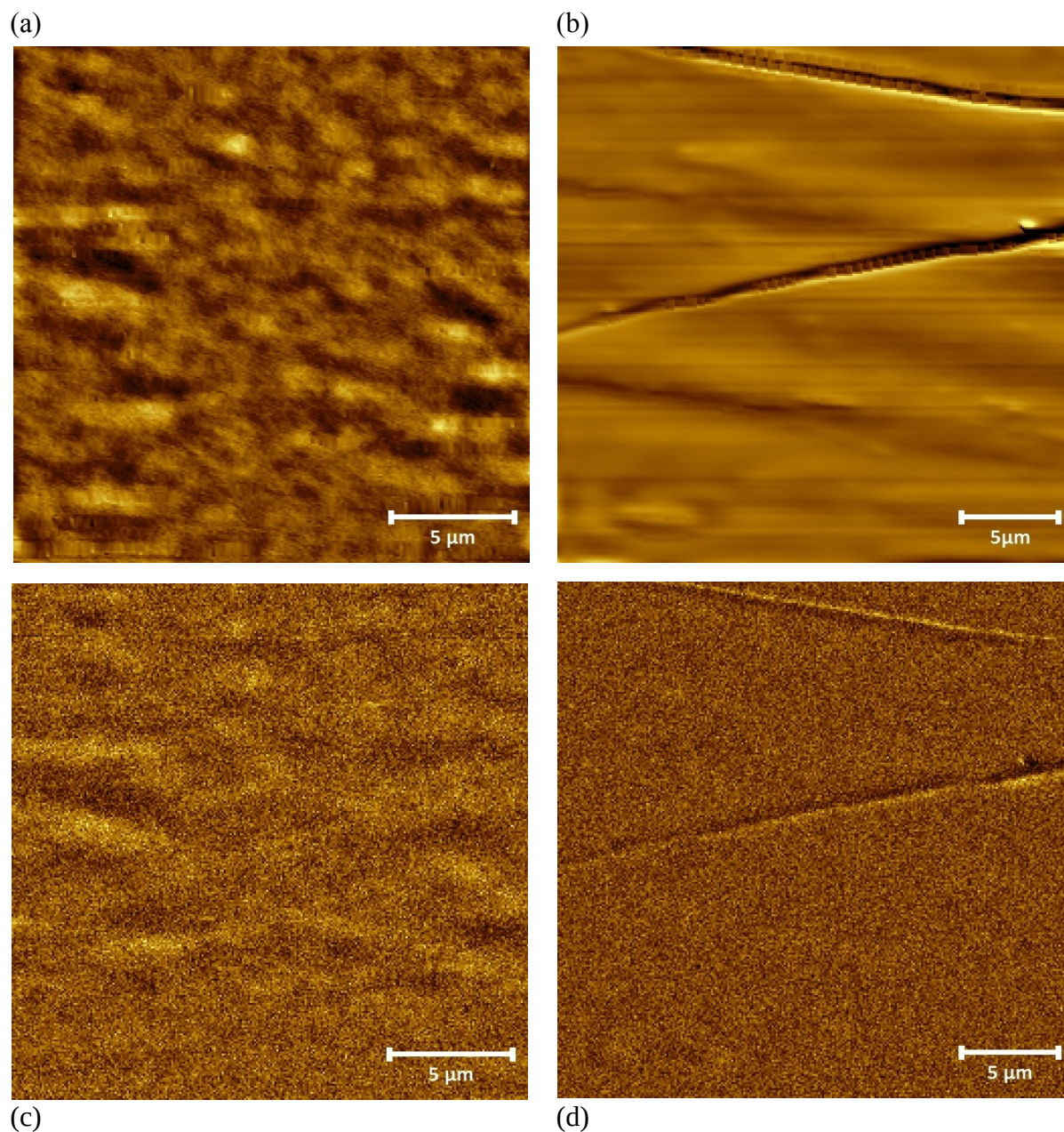
### 5.3. Obrazowanie struktury magnetycznej metodą MFM

W celu wykrycia domen magnetycznych w badanym szkle wykorzystano mikroskopię sił atomowych (AFM) oraz mikroskopię sił magnetycznych (MFM). Rezultaty otrzymane dzięki tym badaniom zobrazowano poniżej.

Na rysunku 32 widoczne są (a, b) obrazy wykonane mikroskopem sił atomowych oraz (c, d) mikroskopem sił magnetycznych. Zobrazowano próbki szkła o składzie (a, c) 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO oraz (b, d) 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO. Porównując obraz (32a z 32c) oraz obraz (32b z 32d) nie można zauważyć różnic w topografii pomiędzy tymi obrazami. Identyczna topografia próbek zobrazowana za pomocą obu metod oznacza brak granic domenowych. Jednakże próbki mają właściwości ferromagnetyczne jak wskazują



wykresy magnetyzacji stałoprądowej w funkcji przyłożonego pola magnetycznego.



Rys. 32 (a, b) Obrazy wykonane mikroskopem sił atomowych oraz (c, d) mikroskopem sił magnetycznych. Zobrazowano próbki szkła o składzie (a, c)  $15 \text{ Fe}_2\text{O}_3-50 \text{ SiO}_2-35 \text{ PbO}$  wytworzone tradycyjną metodą wytopu oraz (b, d)  $17,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3-50 \text{ SiO}_2-32,5 \text{ PbO}$  wytworzone metodą szybkiego chłodzenia. Taka sama struktura próbek obserwowana pod mikroskopem sił magnetycznych (c i d) oraz mikroskopem sił atomowych (a i b) świadczy o braku granic domen magnetycznych.

W pracy Barczyńskiego i in. [27] próbki szkła zostały przebadane za pomocą mikroskopii sił magnetycznych oraz sił atomowych. Na otrzymanych przez nich obrazach zauważyć można ferromagnetyczne granule w niemagnetycznej matrycy szkła, co w sposób

znaczący różni się od obrazów wykonanych tą samą techniką w niniejszej pracy. Próbki wspomnianych autorów zostały wytworzone tradycyjną metodą wytopu w temperaturze 1350 °C, w tyglach z tlenku glinu oraz poddane procesowi wygrzewania po wytopie, natomiast w niniejszej rozprawie użyto nieglazurowanych tygli ceramicznych bez stosowania wygrzewania po wytworzeniu materiału. Procedurę dokładniej opisano w rozdziale 3.1.

#### **5.4. Podsumowanie zbadanych właściwości magnetycznych szkła krzemionkowo-żelazowo-olowiowego**

W dalszej części pracy zmierzono magnetyzację w funkcji pola magnetycznego i zbadano pętle histerezy magnetycznej. W próbce 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO wytworzonej tradycyjną metodą wytopu można zauważyć większą koercję magnetyczną i magnetyzację nasycenia niż w innych próbkach pochodzących z tradycyjnej metody wytopu. W przypadku próbek szybko chłodzonych magnetyzacja nasycenia jest największa dla materiału 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO, a najmniejsza dla próbki 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO. Spowodowane jest to zbyt małym czasem by mogła zajść reorientacja struktury próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia.

Przebadane szkło ma węższą pętle histerezy niż proszek tlenku żelaza (III) mierzonego dla odniesienia. Mniejszą koercję i pozostałość magnetyczną można wyjaśnić przez brak granic domen magnetycznych, których obecność zwiększa energię potrzebną do zmiany magnetyzacji materiałów ferromagnetycznych. Jeśli porównamy próbki szkła o tym samym składzie wytworzone metodą szybkiego chłodzenia na rotujących walcach z próbkami wytworzonymi tradycyjną metodą wytopu to próbki szybko chłodzone mają węższą pętle histerezy. Magnetyzacja, przebadanych próbek szkieł, zależy nie tylko od składu szkła, ale także od szybkości chłodzenia zadanego podczas wytwarzania próbki i zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w szkle.

Badania magnetyzacji stałoprądowej próbek wytopionych w różnych temperaturach wskazują, że szerokość pętli histerezy magnetycznej zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury wytopu w granicach 1200 ÷ 1350 °C. Szkła wytopione w temperaturze niższej niż 1200 °C nie są ferromagnetyczne. Materiały wytopione w temperaturze 1350 °C są twarde

magnetycznie. Wynik ten można powiązać ze zmianą stanów walencyjnych żelaza, gdyż wraz ze wzrostem temperatury powyżej 1200 °C wzrasta zawartość jonów  $\text{Fe}^{2+}$  kosztem  $\text{Fe}^{3+}$ . Wzrost nasycenia magnetyzacji wraz ze wzrostem temperatury może być powodowany także dodatkowym czynnikiem nieuchwyconym w trakcie badań.

W celu wykrycia w próbkach domen magnetycznych użyto mikroskopu sił magnetycznych (MFM), ale nie zostały one wykryte. Struktura magnetyczna wszystkich próbek wydaje się być jednorodna.

Zwykle istnienie pętli histerezy jest powodowane przez kotwiczenie granic domenowych na defektach sieci. W szkle wytworzonym metodą szybkiego chłodzenia powinno być więcej defektów niż w szkle wytworzonym tradycyjną metodą wytopu. W takim przypadku powinno się zaobserwować szersze pętle histerezy magnetycznej podczas pomiarów próbek szybko chłodzonych. Jednakże nic takiego nie zostało zaobserwowane, co oznacza, że przyczyną występowania pętli histerezy magnetycznej w przebadanych szklach nie jest kotwiczenie granic domen magnetycznych na defektach struktury.

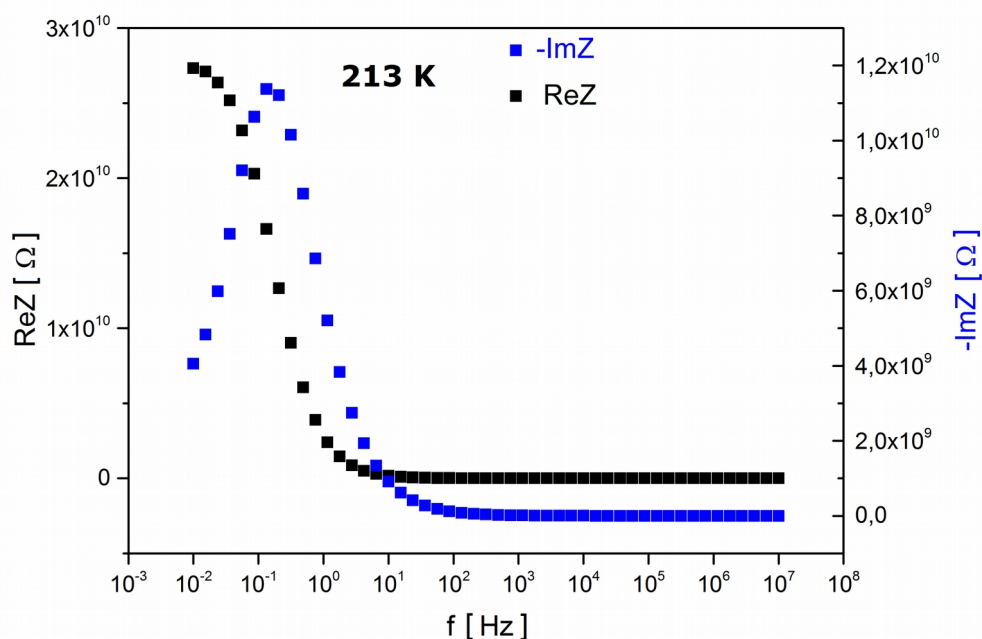




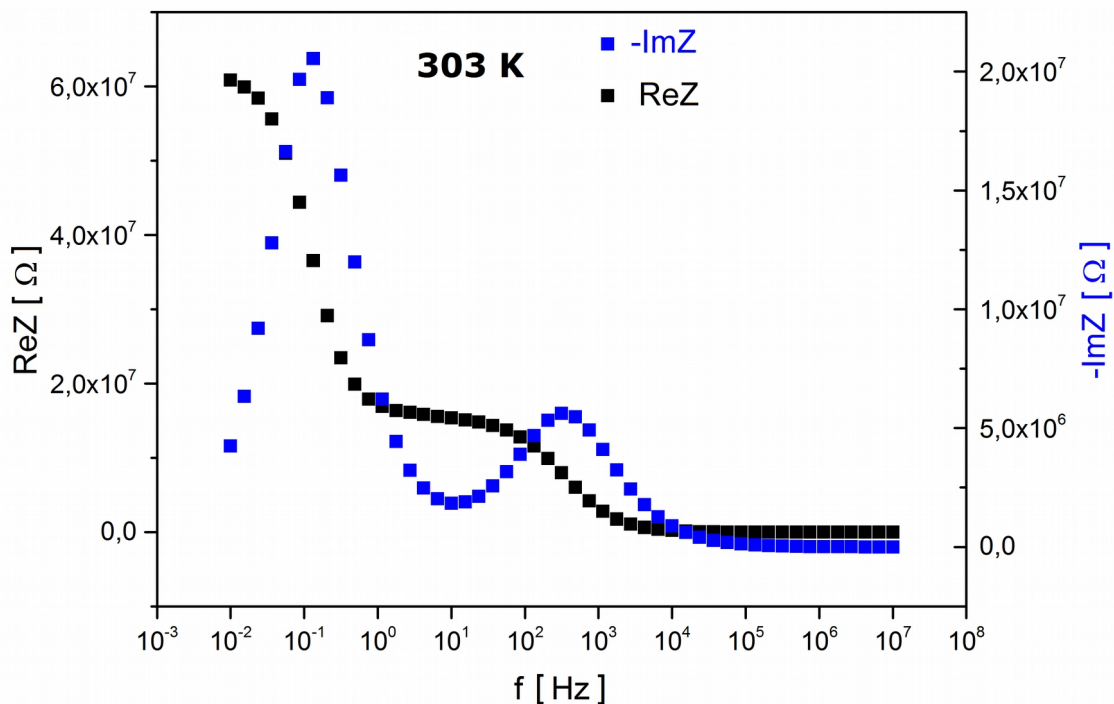
## 6. Właściwości elektryczne szkła krzemionkowo–żelazowo–ołowiowego

### 6.1. Przewodnictwo właściwe szkła krzemionkowo–żelazowo–ołowiowego

Zmierzono część rzeczywistą i urojoną impedancji w funkcji częstotliwości sygnału pobudzającego próbkę, a otrzymane parametry przedstawiono w postaci zależności rzeczywistej i urojonej części impedancji w funkcji częstotliwości (rys. 33a i 33b), impedancji urojonej w funkcji impedancji rzeczywistej (rys. 34a i 34b) oraz przewodności w funkcji częstości (rys. 35 (a – c) i 36 (a – c)). Wykresy impedancji można podzielić na dwie grupy: na przebiegi z jedną relaksacją oraz z dwiema relaksacjami. Poniżej przedstawiono wykresy dla wybranych próbek rzeczywistej oraz urojonej impedancji w funkcji częstotliwości jak i wykresy Nyquista. Są one reprezentatywne dla grupy przebiegów z jedną relaksacją oraz dla grupy z dwiema relaksacjami. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż wspomniane relaksacje występują w różnych częstotliwościach zależnie od temperatury pomiaru. Wraz ze wzrostem temperatury pomiaru częstotliwość przy jakiej występują relaksacje rośnie dla wszystkich próbek.

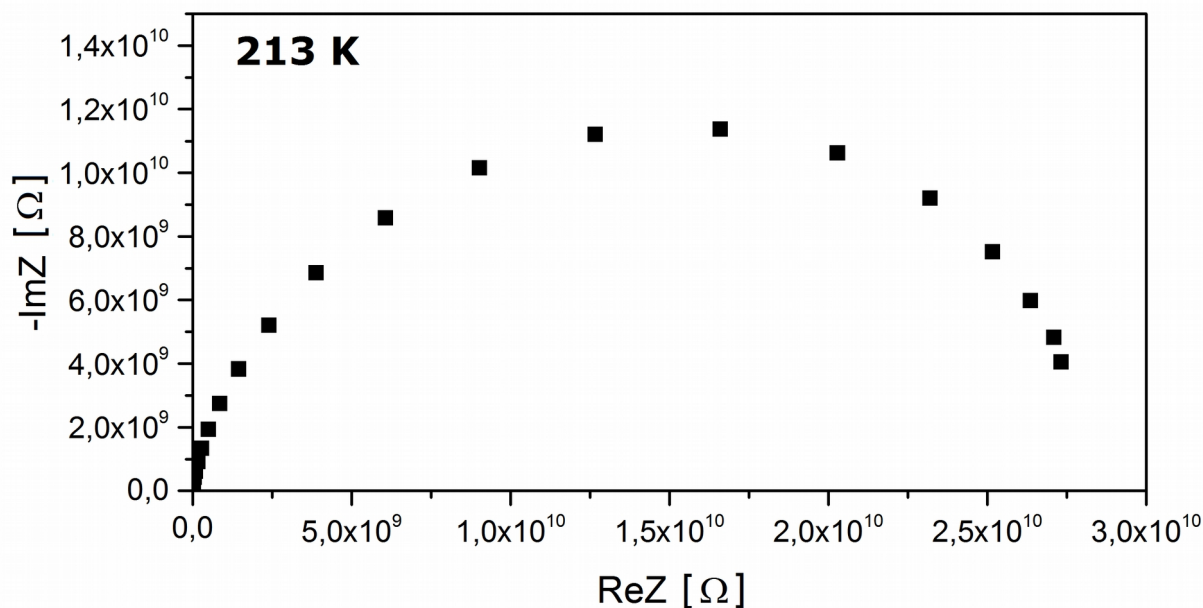


Rys. 33a. Wykres przedstawiający urojoną część impedancji oznaczoną jako  $ImZ$  oraz część rzeczywistą impedancji oznaczoną jako  $ReZ$  w funkcji częstotliwości. Zostały zmierzone w temperaturze 213 K dla próbki o składzie  $17,5 Fe_2O_3-50 SiO_2-32,5 PbO$  wytworzonej metodą szybkiego chłodzenia, wytopionej w temperaturze  $1350\text{ }^\circ C$ , przy prędkości walców 4000 rpm. Można zauważyć jedno maksimum na wykresie świadczące o występowaniu jednego procesu relaksacji dielektrycznej.

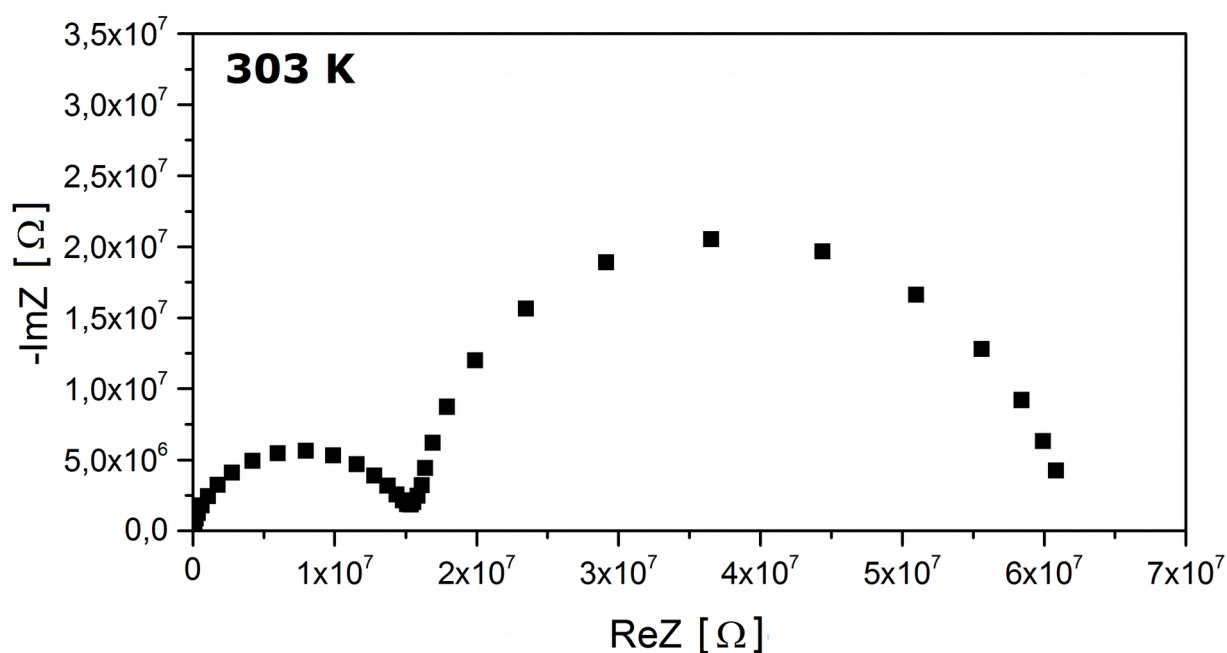


Rys. 33b. Wykres przedstawiający urojoną część impedancji oznaczonej jako  $ImZ$  oraz część rzeczywistą impedancji oznaczonej jako  $ReZ$  w funkcji częstotliwości. Zostały zmierzone w temperaturze 303 K dla próbki o składzie 17,5  $Fe_2O_3$ -50  $SiO_2$ -32,5  $PbO$  wytworzonej metodą szybkiego chłodzenia, wytopionej w temperaturze 1350 °C, przy prędkości walców 4000 rpm. Można zauważyć dwa maksima na wykresie świadczące o występowaniu dwóch procesów relaksacji dielektrycznej.

Rysunki 33a i 33b pokazują przykładowe wykresy urojonej części impedancji oznaczonej jako  $ImZ$  oraz części rzeczywistej impedancji oznaczonej jako  $ReZ$  w funkcji częstotliwości. Zostały zmierzone dla próbki o składzie 17,5  $Fe_2O_3$ -50  $SiO_2$ -32,5  $PbO$  wytworzonej w temperaturze 1350 °C metodą szybkiego chłodzenia przy prędkości walców 4000 rpm. Oba wykresy przedstawiają wyniki różniące się jedynie temperaturą pomiaru. Na rysunku 33a widać wyniki otrzymane w temperaturze 213 K i zakresie częstotliwości 1 mHz ÷ 10 MHz. Natomiast rysunek 33b przedstawia wyniki zmierzone w 303 K i w tym samym zakresie częstotliwości. W temperaturze 213 K widoczna jest jedna relaksacja niskoczęstotliwościowa, a w temperaturze 303 K można zauważyć dwa maksima oznaczające występowanie dwóch relaksacji. Z taką samą sytuacją mamy do czynienia na wykresach 34a oraz 34b.



Rys. 34a. Wykres przedstawiający urojoną część impedancji oznaczoną jako  $ImZ$  w funkcji części rzeczywistej impedancji oznaczonej jako  $ReZ$  zmierzone w temperaturze 213 K. Wykres został wykonany dla próbki o składzie  $17,5 Fe_2O_3-50 SiO_2-32,5 PbO$  wytworzonej metodą szybkiego chłodzenia, wytopionej w temperaturze  $1350\text{ }^\circ C$ , przy prędkości walców 4000 rpm. Można zauważyć jedno półkole świadczące o występowaniu jednego procesu relaksacji dielektrycznej.



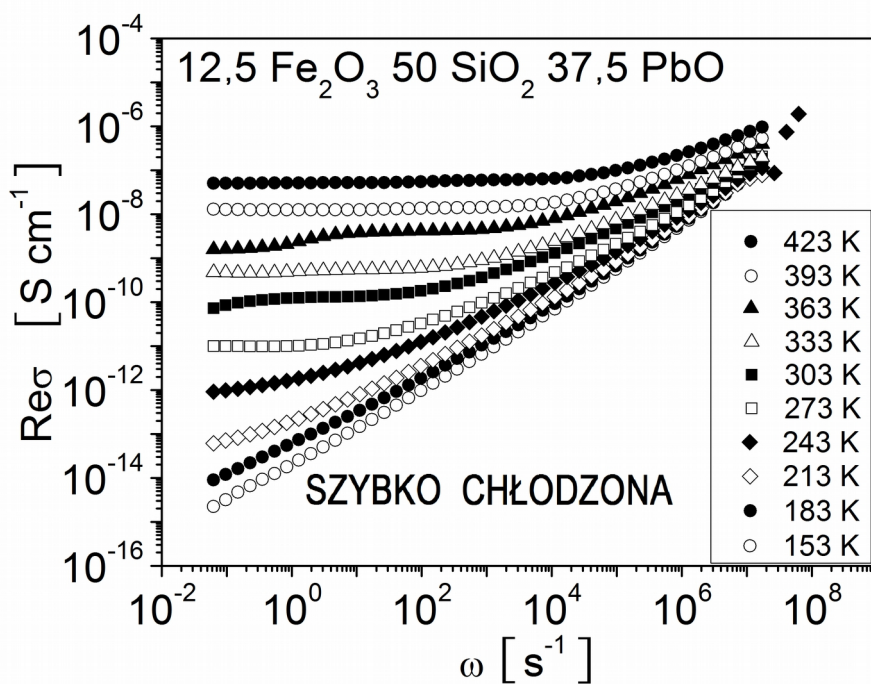
Rys. 34b. Wykres przedstawiający urojoną część impedancji oznaczoną jako  $ImZ$  w funkcji części rzeczywistej impedancji oznaczonej jako  $ReZ$  zmierzone w temperaturze 303 K. Wykres został wykonany dla próbki o składzie  $17,5 Fe_2O_3-50 SiO_2-32,5 PbO$  wytworzonej metodą szybkiego chłodzenia, wytopionej w temperaturze  $1350\text{ }^\circ C$ , przy prędkości walców 4000 rpm. Można zauważyć dwa półkole świadczące o występowaniu dwóch procesów relaksacji dielektrycznej.

Rysunki 34a i 34b obrazują urojoną część impedancji w funkcji części rzeczywistej impedancji zmierzone w temperaturach 213 K oraz 303 K i zostały otrzymane z tych samych danych pomiarowych co wykresy 33a i 33b dla tej samej próbki. To znaczy próbki szybko chłodzonej (4000 rpm) 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO. We wspomnianej próbce jeden proces relaksacyjny obecny jest w temperaturze poniżej 243 K, a dwie relaksacje występują od 243 K w górę. Na rysunku 34a (w temperaturze 213 K) można zauważyć jedno półkole świadczące tak jak poprzednio o występowaniu jednego procesu relaksacji, natomiast na rysunku 34b widać wyniki otrzymane w temperaturze 303 K. Jak można zauważyć występują tam dwa półkole świadczące o występowaniu dwóch procesów relaksacji tak jak na rys. 33b. W próbkach wytworzonych metodą tradycyjnego wytopu jest widoczna tylko jedna relaksacja niezależnie od składu w badanym zakresie temperatur i częstotliwości. W próbkach wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia sytuacja jest bardziej skomplikowana. W próbce 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO dwie relaksacje są obecne w temperaturach pomiaru powyżej 303 K. Natomiast w szkłe 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO mamy do czynienia z jednym procesem relaksacji w każdej temperaturze. W próbce o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO dwa procesy relaksacyjne można zauważyć w temperaturze 273 K, 303 K oraz 363 K. Natomiast jeden proces relaksacji obecny jest w pozostałych temperaturach pomiaru. Wykryte procesy relaksacyjne przedstawiono w tabeli 5.

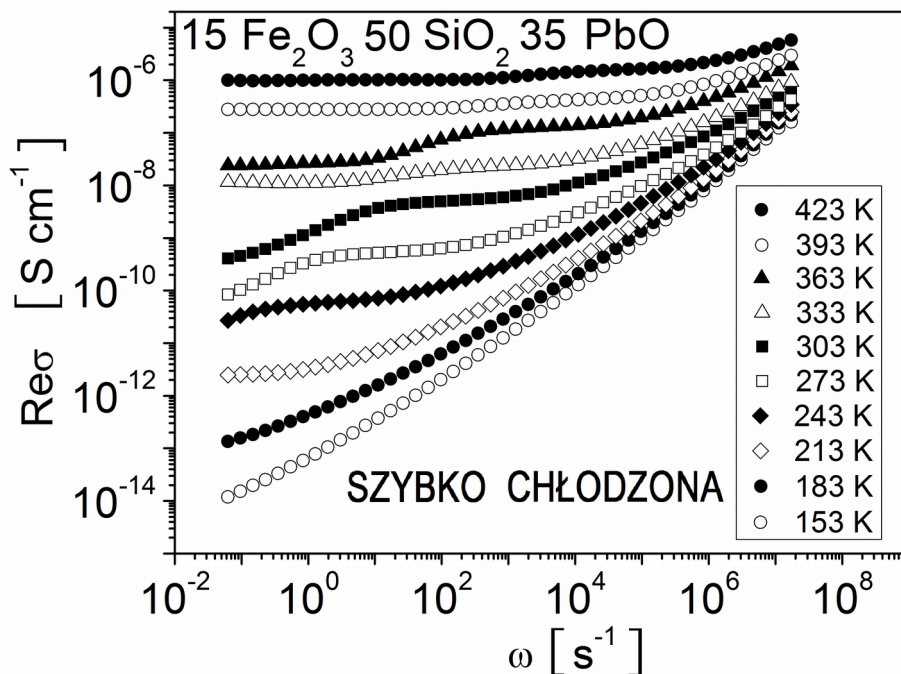
Zbiorecny wykres rzeczywistej części przewodności elektrycznej w zależności od częstości w różnych temperaturach zmierzonej dla próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia przedstawiono na rys. 35 (a – c). Z kolei dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu rzeczywistą przewodność elektryczną w zależności od częstości w różnych temperaturach pokazano na rys. 36 (a – c). Wykres 35a oraz 36a został wykreślony dla składu 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO; rys. 35b i 36b dla szkła 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO i wreszcie 35c oraz 36c pokazują przewodność dla materiału 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO.

Tabela 5. Liczba wykrytych procesów relaksacji i częstotliwość maksimum strat dielektrycznych wykrytych podczas pomiarów w poszczególnych temperaturach dla próbek szybko chłodzonych oraz wytworzonych tradycyjną metodą wytopu (masowych). Jeżeli nie podano częstotliwości maksimum strat oznacza to, że maksimum znajdowało się poza zakresem pomiarowym.

temperatura pomiaru [ K ]	ilość wykrytych procesów relaksacji (częstotliwość maksimum strat dielektrycznych)					
	próbki szybko chłodzone [ mol% ]			próbki masowe [ mol% ]		
	12,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 50 SiO <sub>2</sub> - 37,5 PbO	15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 50 SiO <sub>2</sub> - 35 PbO	17,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 50 SiO <sub>2</sub> - 32,5 PbO	12,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 50 SiO <sub>2</sub> - 37,5 PbO	15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 50 SiO <sub>2</sub> - 35 PbO	17,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 50 SiO <sub>2</sub> - 32,5 PbO
153	1	1	1	1	1	1
183	1	1	1	1	1	1
213	1	1	1 (0,07 Hz)	1	1	1
243	1 (0,05 Hz)	1 (0,054 Hz)	1 (1,7 Hz)	1	1	1
273	1 (0,53 Hz)	1 (0,8 Hz)	2 (0,016 Hz; 17 Hz)	1 (0,1 Hz)	1	1
303	1 (10 Hz)	1 (7 Hz)	2 (0,15 Hz; 205 Hz)	1 (1 Hz)	1	1
333	2 (0,1 Hz; 40 Hz)	1 (40 Hz)	1 (800 Hz)	1 (6,5 Hz)	1	1
363	2 (0,17 Hz; 310 Hz)	1 (250 Hz)	2 (11 Hz; 4,2 Hz)	1 (42 Hz)	1 (0,016 Hz)	1
393	2 (6 Hz; 1 100 Hz)	1 (1 100 Hz)	1 (13 000 Hz)	1 (220 Hz)	1 (0,080 Hz)	1 (0,045 Hz)
423	2 (22 Hz; 3 900 Hz)	1 (41 000 Hz)	1 (50 000 Hz)	1 (750 Hz)	1 (0,4 Hz)	1 (0,19 Hz)

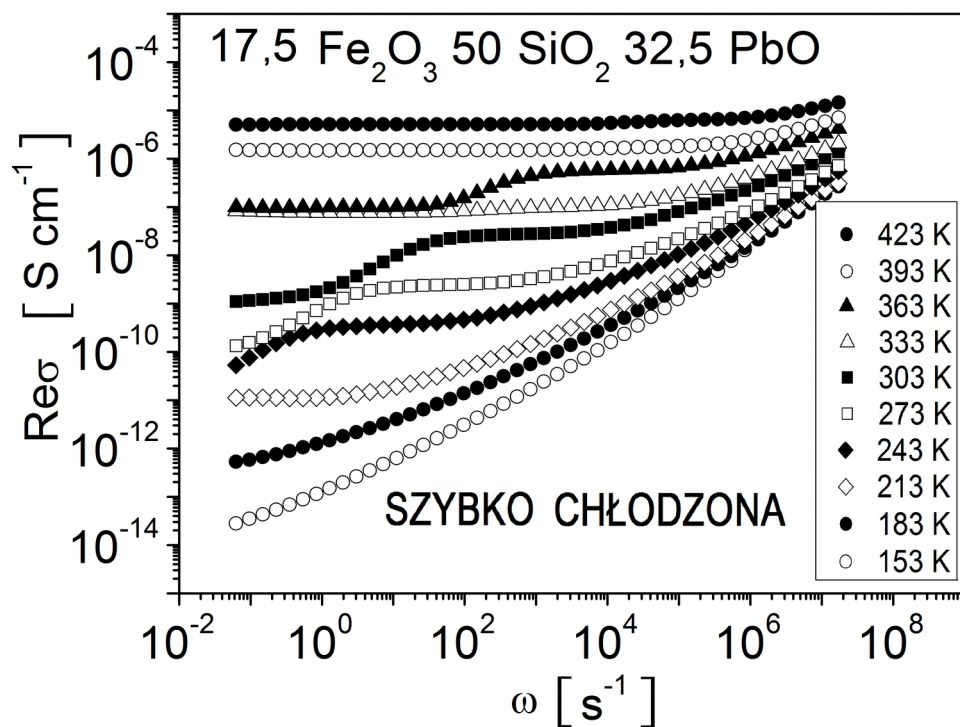


Rys. 35a. Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia w funkcji częstości dla składu 12,5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -50  $\text{SiO}_2$ -37,5  $\text{PbO}$  i różnych temperatur.



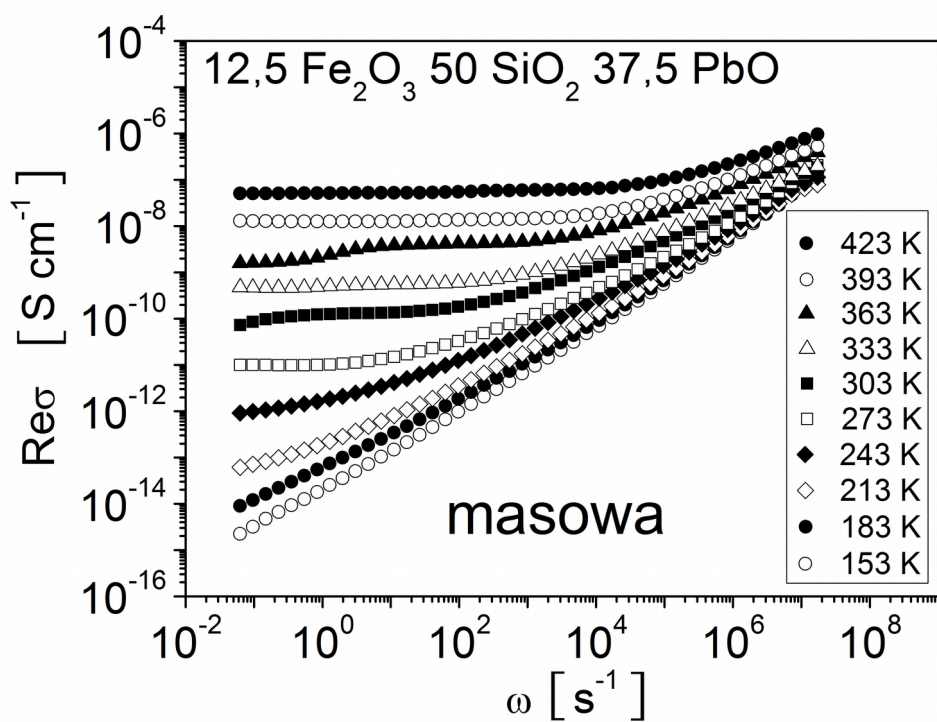
Rys. 35b. Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia w funkcji częstości dla składu 15  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -50  $\text{SiO}_2$ -35  $\text{PbO}$  i różnych temperatur.



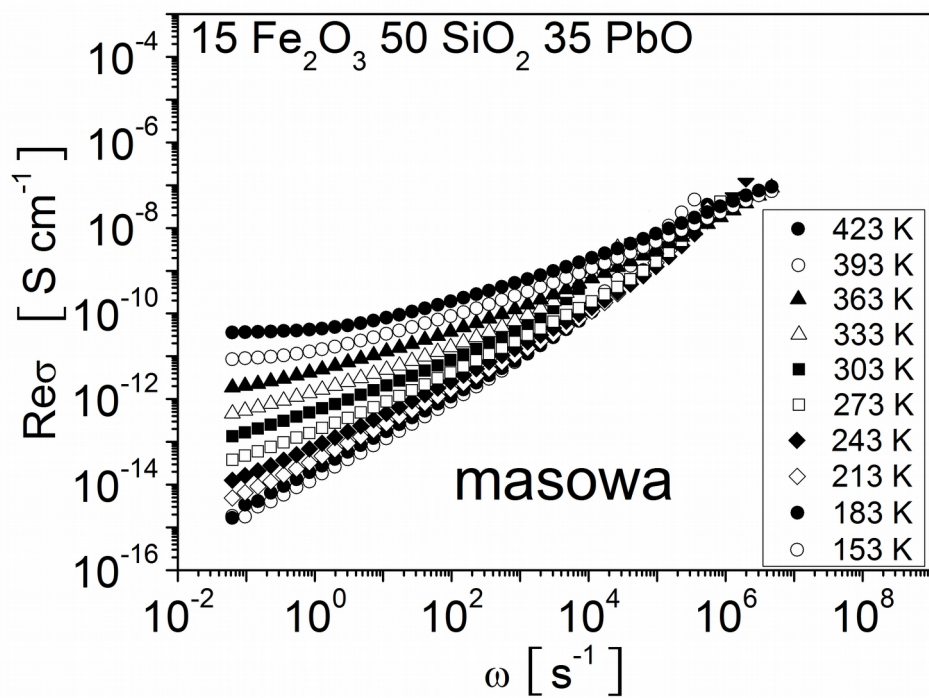


Rys. 35c. Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia w funkcji częstości dla składu 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO i różnych temperatur.

Wykresy 35 (a – c) oraz 36 (a – c) w najwyższych wykorzystanych temperaturach pomiaru pokazują dwa obszary. Pierwszy z nich to plateau obserwowane dla niższych częstotliwości z niekiedy nałożonymi na nie relaksacjami, a drugi to część zmiennoprądowa obecna dla wyższych częstotliwości. Dla każdego składu widoczna jest ogólna tendencja przesuwania się plateau ku wyższym wartościom przewodności wraz ze wzrostem temperatury. Z kolei w najniższych użytych temperaturach widać tylko część zmiennoprądową. Na plateau na wykresach 35a (12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO), 35b (15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO), 35c (17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO), 36a (12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO) można zaobserwować przegięcie funkcji spowodowane występowaniem niskoczęstotliwościowego procesu relaksacyjnego w próbce szkła. Częstotliwość tego procesu wzrasta wraz ze wzrostem temperatury pomiaru.

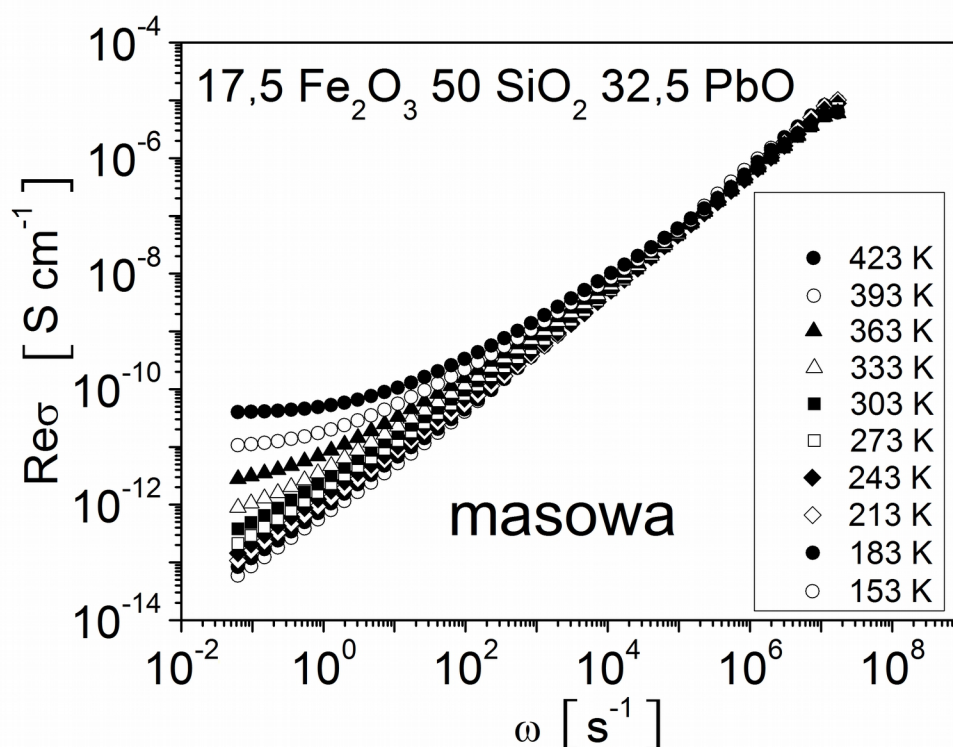


Rys. 36a. Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu w funkcji częstości dla składu 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO i różnych temperatur.



Rys. 36b. Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu w funkcji częstości dla składu 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO i różnych temperatur.





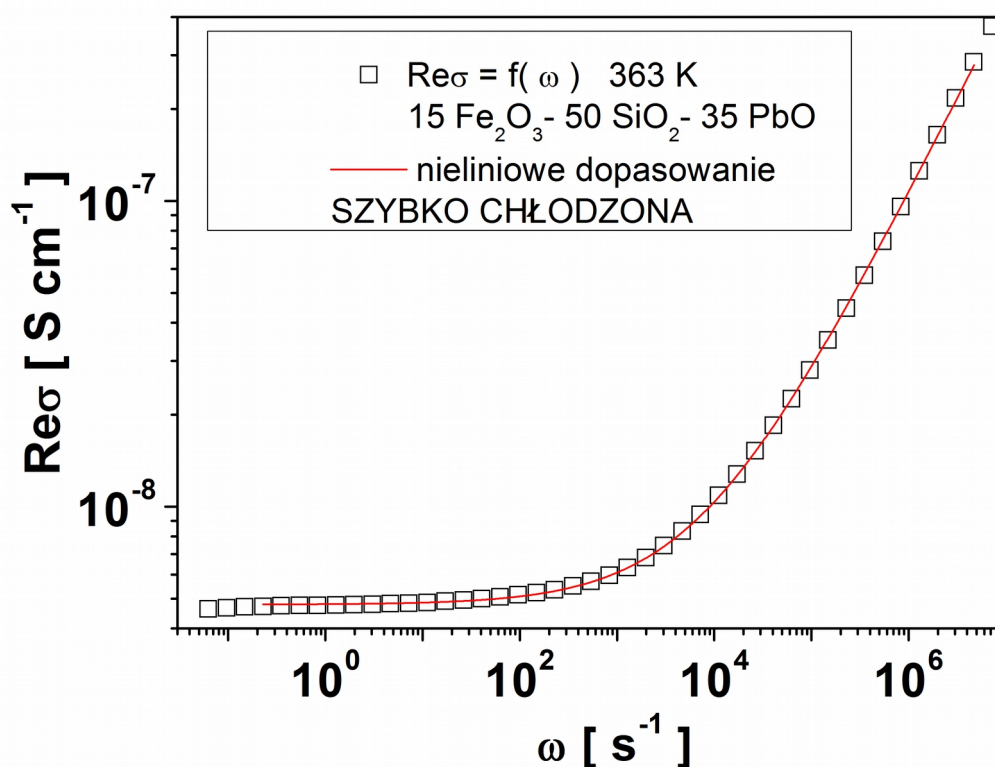
Rys. 36c. Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu w funkcji częstości dla składu 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO i różnych temperatur.

Dla próbek o tym samym składzie (12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO) otrzymanych różnymi metodami wytopu wykryto niskoczęstotliwościowe procesy relaksacyjne w tych samych temperaturach 303 K oraz 363 K w obu szklach, co można zauważyć na wykresach 35a i 36a. Porównując kształt wykresów składowej rzeczywistej przewodności elektrycznej w funkcji częstości dla próbki 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO z kształtem wykresów dla szkła 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia można zauważyć, że procesy relaksacyjne są widoczne w tych samych temperaturach (243 K, 273 K, 303 K, 363 K) w obu przedstawionych próbkach. Jednakże w materiałach odlanych tradycyjną metodą wytopu o składzie 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO oraz 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO procesy relaksacyjne nie zostały wykryte w zakresie użytych temperatur i częstości, gdyż przemieściły się poza badany zakres pomiarowy.

## 6.2. Dopasowanie uniwersalnej odpowiedzi dynamicznej UDR do przewodności

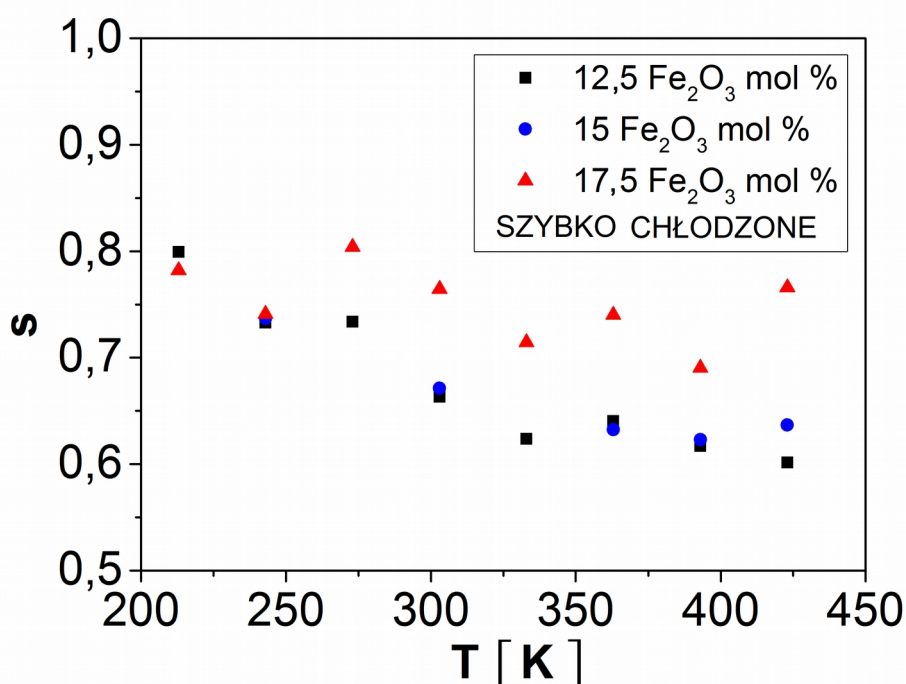
Zależność przewodności zmiennoprądowej AC od częstości w badanych szklach została przeanalizowana z użyciem uniwersalnej odpowiedzi dynamicznej UDR (równanie 1.1.) [35]. Przewodność stałoprądowa  $\sigma_{DC}$  oraz wykładnik  $s$  otrzymano przy użyciu numerycznego dopasowania wspomnianego równania do danych pomiarowych (por. rysunek 37). Do analizy wyników otrzymanych ze spektroskopii impedancyjnej wykorzystano procedurę oraz oprogramowanie opisane wcześniej w rozdziale 3.2.

W niektórych próbkach zależność Jonschera została zniekształcona przez relaksacje nakładające się na tę zależność. Ewentualna ich obecność nie miała znaczącego wpływu na uzyskane wartości parametru  $s$  ponieważ podczas procedury dopasowania funkcji uwzględniono tylko punkty wykresu leżące w zakresie częstotliwości powyżej procesu relaksacji.



Rys. 37. Przykładowy wykres dopasowania funkcji uniwersalnej odpowiedzi dynamicznej UDR (Universal Dynamic Response (równanie 1.1.)) do danych doświadczalnych dla próbki szybko chłodzonej o składzie 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO w temperaturze pomiaru 363 K.

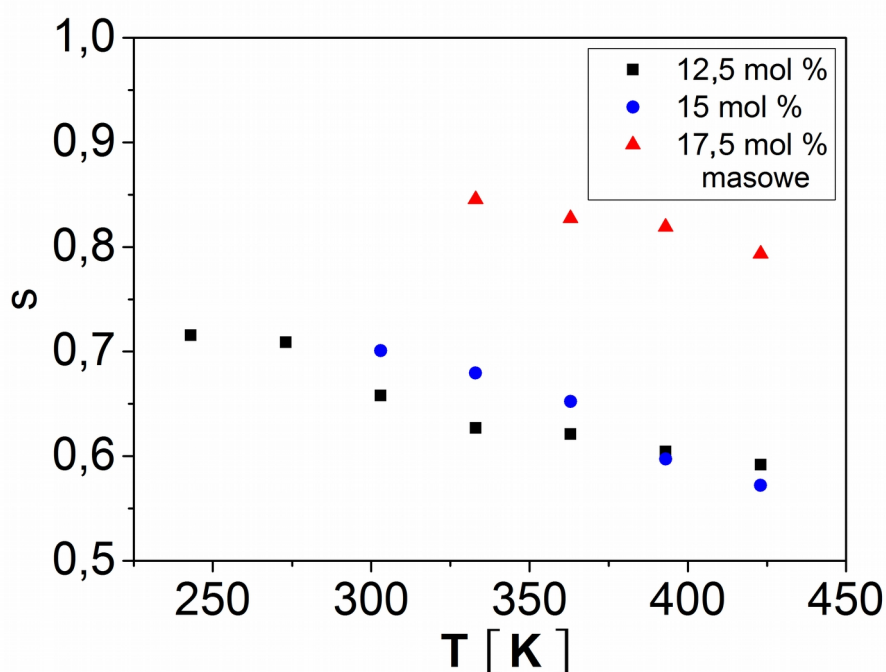
Na rysunku 37 widoczny jest przykładowy wykres rzeczywistej części przewodności w funkcji częstości przyłożonego napięcia. Składa się on z dwóch obszarów to znaczy stałoprądowego plateau oraz z rosnącej części zmiennoprądowej. Na rysunku 37 kolorem czerwonym zaznaczono dopasowanie nieliniowe funkcji uniwersalnej odpowiedzi dynamicznej (równanie 1.1.) do danych doświadczalnych oznaczonych kolorem czarnym. Otrzymane wartości wykładnika  $s$  porównano z modelami prezentowanymi w pracy Elliotta [36] omówionymi w rozdziale 1.2.



Rys. 38a. Wykładnik  $s$  z zależności UDR (równanie 1.1.) w funkcji temperatury dla próbek szybko chłodzonych.

Na rysunkach 38a oraz 38b przedstawiono przebieg współczynnika  $s$  w funkcji temperatury dla próbek szybko chłodzonych (rysunek 38a) oraz wytworzonych tradycyjną metodą wytopu (rysunek 38b).

W przebadanych szklach wykładnik  $s$  (z zależności UDR, równanie 1.1.) miał tendencję malejącą przy wzroście temperatury w zakresie  $200 \div 350$  K, jest to dokładniej widoczne dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu.



Rys. 38b. Wykładnik  $s$  z zależności UDR (równanie 1.1.) w funkcji temperatury dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu.

Jak można zauważyć na wykresach 38a oraz 38b wykładnik  $s$  zmieniał się w zakresie wartości  $0,55 \div 0,85$ . Należy stwierdzić, że przebieg tego wykładnika w funkcji temperatury pasuje tylko do dwóch mechanizmów przewodzenia, a mianowicie CBH (Correlated Barrier Hopping – termicznie aktywowanego przeskoku elektronu przez barierę potencjału) oraz OLP (Overlapping Large Polaron – przeskoku dużych polaronów). Te mechanizmy nie są ze sobą sprzeczne, ale uzupełniają się one nawzajem. Mechanizm OLP opisuje przewodnictwo w skali mikro jako przeskoczek polaronów, a mechanizm CBH opisuje przewodnictwo w oparciu o pewien skorelowany rozkład barier potencjału w materiale bez wnikania w przyczyny istnienia tych barier.

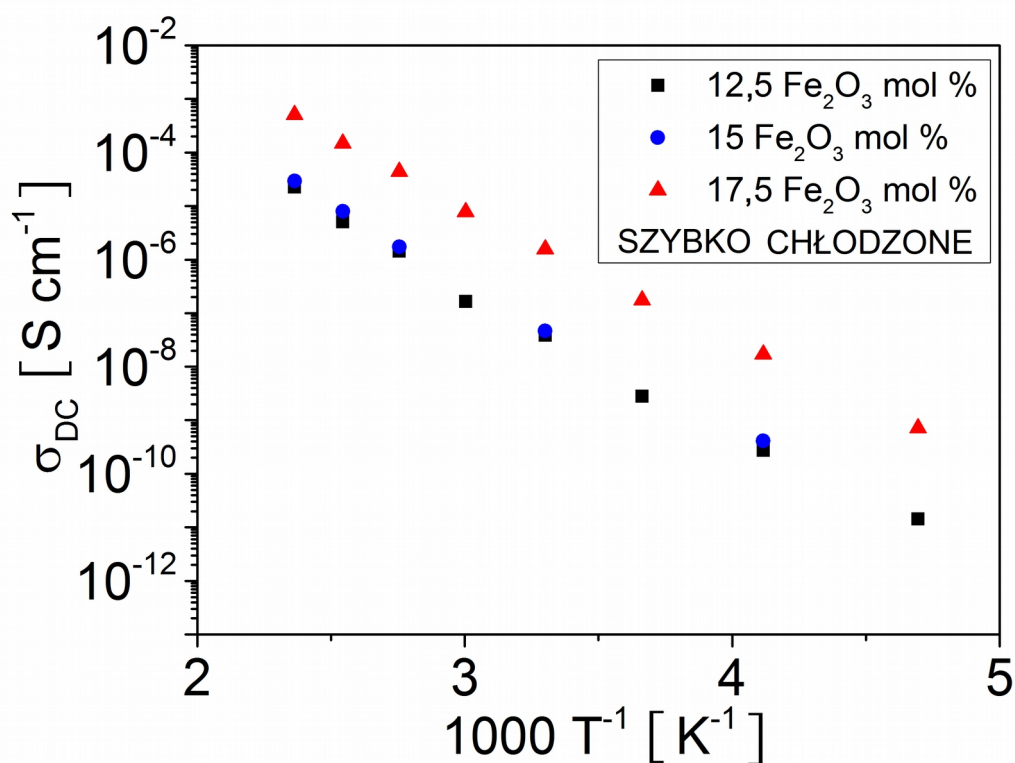
Barczyński i inni [27] zsyntetyzowali próbki o podobnym składzie ( $x\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2-(50-x)\text{PbO}$ , gdzie  $x$  jest równe 15; 20; 25) otrzymując strukturę wielofazową w niektórych szklach na przykład w materiale z 15 mol% zawartością tlenku żelaza (III). Próbki wspomnianych autorów zostały wytworzone w innych tyglach to jest tlenku glinu oraz w przeciwieństwie do niniejszej pracy poddane procesowi wygrzewania po wytopie. Barczyński i inni [27] stwierdzili, że mechanizmem przewodzenia obecnym w tych szklach jest QMT (Quantum Mechanical Tunnelling – kwantowo-mechaniczne tunelowanie

elektronu) lub OLP (Overlapping Large Polaron – przeskok dużych polaronów). Według tych badaczy mechanizm QMT jest obecny w szkle o koncentracji powyżej 17,5 mol %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  czyli zawierającym granule, natomiast mechanizm OLP występuje w materiale o koncentracji  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  poniżej 17,5 mol% nie zawierającym granul. W szklach wytopionych przez cytowanych autorów wspomniane tunelowanie elektronu odbywa się pomiędzy granulami obecnymi w matrycy. Między obserwacjami cytowanych autorów a ustaleniami poczynionymi w niniejszej pracy występuje zgodność co do mechanizmu OLP. Jednakże drugi zaproponowany przez nich mechanizm jest inny niż w przedłożonej pracy. Wartości przewodności otrzymane przez cytowanych autorów [27] dla szkła 15  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –50  $\text{SiO}_2$ –35  $\text{PbO}$  są dwa rzędy wielkości większe niż otrzymane w niniejszej pracy. Przyczyną tych różnic może być inna struktura próbek spowodowana przez znaczące różnice w procesie ich wytwarzania w obu pracach.

Zmiany energii aktywacji przewodnictwa stałoprądowego są zbyt małe by tłumaczyć dużą zmianę przewodności szkła. Wzrost przewodności w próbkach szkieł szybko chłodzonych względem próbek wytopionych tradycyjną metodą przy jednoczesnym spadku remanencji magnetycznej można tłumaczyć powstawaniem w szklach klastrów jonów żelaza tak jak to zostało zauważone w artykule R. A. Andersona i R. K. MacCrone'a [86] oraz artykułach K. J. Kima i in. [4] i M. Fahmy'iego i in. [87]. Podczas procesu schładzania próbek mogą się tworzyć klastry jonów żelaza. Czas spadku temperatury w szklach szybko chłodzonych jest dużo krótszy niż w próbkach pochodzących z tradycyjnego wytopu co oznacza jednocześnie mniejszy czas na grupowanie się jonów żelaza oraz mniejszy stopień tworzenia się klastrów. Jony żelaza mogą przemieszczać się do obszaru klastra, a przez to zmniejszałyby się ilość żelaza w matrycy szkła otaczającej klastry, co zwiększałoby drogę hoppingu nośników ładunku i powodowałoby mniejszą przewodność elektryczną próbek masowych względem szkła szybko chłodzonego. Obecność klastrów żelaza w szkle masowym zwiększałaby remanencję magnetyczną względem próbek szybko chłodzonych, co zgadza się z wynikami pomiarów. Wobec powyższego spadek przewodności w próbkach szkieł wytworzonych tradycyjną metodą wytopu w porównaniu do próbek szybko chłodzonych przy jednoczesnym wzroście remanencji magnetycznej można tłumaczyć powstawaniem klastrów jonów żelaza, co wyjaśnia wyniki pomiarów elektrycznych i magnetycznych w przebadanych szklach.

### 6.3 Przewodność stałoprądowa

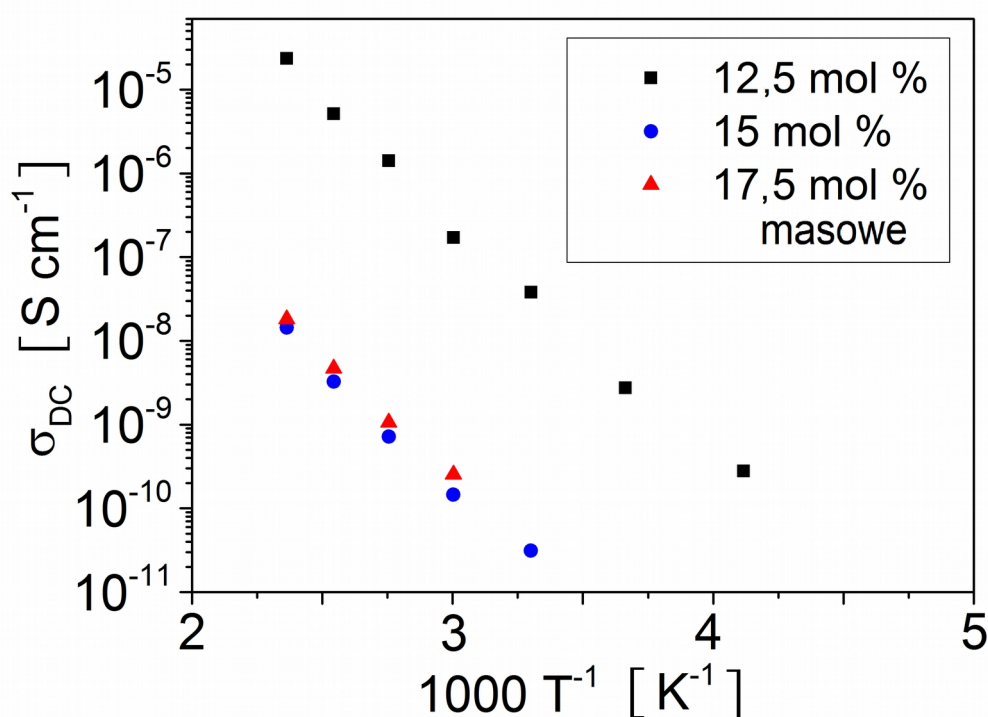
Kolejnym wyznaczonym parametrem jest przewodność stałoprądowa  $\sigma_{DC}$ . Została ona otrzymana przy użyciu numerycznego dopasowania do danych pomiarowych (por. rysunek 37) z wykorzystaniem uniwersalnej odpowiedzi dynamicznej UDR (równanie 1.1.) [35]. Z przewodności zmiennoprądowej wyznaczono średnią efektywną energię aktywacji przewodnictwa stałoprądowego przy użyciu równania Arrheniusa (równanie 1.2.). Trzeba jednak zauważyć, że ze względu na zmienność energii aktywacji wraz z temperaturą, otrzymana w ten sposób energia nie jest energią polaronu. Należałoby dodatkowo uwzględnić poprawkę na zmianę energii aktywacji wraz z temperaturą podczas dopasowywania funkcji do danych pomiarowych, a nie znamy jej zależności funkcyjnej (w anglojęzycznej literaturze tak wyznaczona energia nazywa się *apparent* czyli *pozorna*). Przy analizie otrzymanych wyników ze spektroskopii impedancyjnej wykorzystano procedurę oraz oprogramowanie opisane wcześniej w rozdziale 3.2.



Rys. 39a. Przewodność stałoprądowa w funkcji odwrotności temperatury ( $1000\ T^{-1}$ ) dla próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia, dla wszystkich składów wytworzonych próbek szkła.



Na wykresach 39a oraz 39b przedstawiono logarytm przewodności w funkcji odwrotności temperatury odpowiednio dla wszystkich składów próbek szybko chłodzonych i wykonanych tradycyjną metodą wytopu. Jak można zauważyć na tych rysunkach występuje odstępstwo od linii prostej wynikające ze zmiany energii aktywacji wraz ze zmianą temperatury typowe dla hoppingowego mechanizmu przewodzenia. Logarytm z przewodności maleje wraz ze spadkiem temperatury pomiaru zarówno dla próbek szybko chłodzonych (rysunek 39a) jak i wytworzonych tradycyjną metodą wytopu (rysunek 39b).



Rys. 39b. Przewodność stałoprądowa w funkcji odwrotności temperatury ( $1000 T^{-1}$ ) dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu, dla wszystkich składów wytworzonych próbek szkła.

Dla próbek szybko chłodzonych (rysunek 39a) wykresy przewodności wykonane dla składu 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO oraz 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO prawie pokrywają się ze sobą, natomiast linia wykresu przewodności dla składu 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO odbiega od wspomnianych linii. Z kolei dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu (rysunek 39b) wykresy przewodności wykonane dla próbek 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO oraz 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO prawie pokrywają się, natomiast linia wykresu przewodności dla składu 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO odbiega od pozostałych linii.



Metoda wytwarzania próbek wpływa na przewodność stałoprądową. W próbkach wytworzonych tradycyjną metodą wytopu, przewodność stałoprądowa wzrasta wraz ze spadkiem zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Natomiast w przypadku próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia, przewodność stałoprądowa rośnie wraz ze wzrostem koncentracji  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Wspomniane różnice mogą być spowodowane różnym stopniem utlenienia jonów żelaza i różnym stopniem rozproszenia żelaza w strukturze szkła. Taki sam efekt został także zaobserwowany przez Dutta i innych [88] w szkłe  $\text{P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5\text{--Fe}_2\text{O}_3$ . Jednakże nie można zauważyć systematycznej zależności pomiędzy przewodnością stałoprądową próbek masowych a zawartością tlenku żelaza. Przewodność stałoprądowa próbek szybko chłodzonych rośnie wraz ze wzrostem zawartości tlenku żelaza o czym świadczą dane zawarte w tabeli 6. Nie można zauważyć systematycznej zależności pomiędzy przewodnością stałoprądową a szybkością chłodzenia dla próbek szybko chłodzonych co widać w tabeli 7. Jak można zauważyć w tabeli 6 wartości przewodności stałoprądowej zmierzonej w temperaturze 303 K dla wszystkich składów zmieniają się w zakresie  $7,5 \cdot 10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$  do  $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ . Te wartości są podobne do przewodności jaką posiada inne szkła tlenkowe [89; 90].

Wartości efektywnej energii aktywacji dla próbek o różnym składzie zebrano w tabeli 6, natomiast w tabeli 7 zebrano efektywne energie aktywacji dla próbek wytworzonych z różną prędkością chłodzenia. Otrzymane wartości średniej efektywnej energii aktywacji procesu przewodnictwa stałoprądowego wszystkich próbek zawierają się w zakresie  $0,47 \div 0,67 \text{ eV}$ . Wartości efektywnej energii aktywacji prawie nie zmieniają się wraz ze zmianą składu i metody wytwarzania. Są zbliżone do siebie i typowe dla przeskoku polaronów [91]. Tak jak wskazuje tabela 6 nie można znaleźć systematycznej zależności pomiędzy efektywną energią aktywacji a składem badanego szkła. Po zapoznaniu się z tabelą 7 nasuwa się wniosek, iż na podstawie naszych badań nie można zauważyć systematycznej zależności pomiędzy efektywną energią aktywacji a szybkością chłodzenia dla próbek szybko chłodzonych.

Tabela 6. Skład próbek i efektywne energie aktywacji procesu przewodnictwa stałoprądowego dla próbek o różnym składzie. Próbka masowa – próbka wytworzona tradycyjną metodą wytopu, odlana na gorącą powierzchnię.

skład próbki [ mol% ]	$\sigma_{DC}$ [ S cm <sup>-1</sup> ] w 303 K		średnia efektywna energia aktywacji przewodnictwa stałoprądowego [ eV ]	
	szybko chłodzona	masowa	szybko chłodzona	masowa
12,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50 SiO <sub>2</sub> – 37,5 PbO	7,5·10 <sup>-15</sup> (±1,2·10 <sup>-15</sup> )	1,30·10 <sup>-10</sup> (±0,03·10 <sup>-10</sup> )	0,56 (±0,03)	0,55 (±0,03)
15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50 SiO <sub>2</sub> – 35 PbO	4,90·10 <sup>-9</sup> (±0,13·10 <sup>-9</sup> )	1,00·10 <sup>-13</sup> (±0,15·10 <sup>-13</sup> )	0,56 (±0,03)	0,67 (±0,03)
17,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50 SiO <sub>2</sub> – 32,5 PbO	2,60·10 <sup>-8</sup> (±0,09·10 <sup>-8</sup> )	1,6·10 <sup>-12</sup> (±0,3·10 <sup>-12</sup> )	0,50 (±0,03)	0,58 (±0,03)

Tabela 7. Efektywna energia aktywacji przewodnictwa stałoprądowego oraz wartość przewodnictwa właściwego w zależności od prędkości chłodzenia dla próbek szybko chłodzonych o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO. Przewodność stałoprądową zmierzono w temperaturze 303 K. Nie można zauważyć systematycznej zależności pomiędzy przewodnością elektryczną i energią aktywacji a szybkością chłodzenia dla próbek szybko chłodzonych.

szybkość chłodzenia jako:		$\sigma_{DC}$ [ S cm <sup>-1</sup> ] w 303 K	średnia efektywna energia aktywacji przewodnictwa stałoprądowego [ eV ]
szybkość obrotowa walców	szybkość liniowa walców*		
2000 rpm	5 m/s	5,21·10 <sup>-9</sup> (±0,26·10 <sup>-9</sup> )	0,50 (±0,03)
3000 rpm	7,5 m/s	9,28·10 <sup>-11</sup> (±0,46·10 <sup>-11</sup> )	0,51 (±0,03)
4000 rpm	10 m/s	3,46·10 <sup>-7</sup> (±0,17·10 <sup>-7</sup> )	0,47 (±0,03)

\* – szybkość liniowa walców na obwodzie

#### 6.4. Podsumowanie właściwości elektrycznych szkła krzemionkowo–żelazowo–ołowiowego

W szklach  $x \text{Fe}_2\text{O}_3$ –50  $\text{SiO}_2$ –(50– $x$ )  $\text{PbO}$  mechanizm przewodzenia może być opisany zarówno modelem CBH czyli termicznie aktywowanym przeskokiem elektronu przez barierę potencjału jak i OLP czyli przeskokiem dużych polaronów.

Efektywna energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego jest słabo zależna od składu i metody wytopu. Energia rzędu 0,5 eV jest odpowiednia dla polaronowego mechanizmu przewodzenia prądu.

Metoda wytwarzania próbek wpływa na przewodność stałoprądową. Przewodność jest większa dla próbek szybko chłodzonych. Różnice w składzie próbek powodują zmiany przewodności stałoprądowej próbek. Nie można zauważyć systematycznej zależności pomiędzy przewodnością elektryczną a szybkością chłodzenia wśród próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia. Nie można także zauważyć systematycznej zależności pomiędzy przewodnością stałoprądową próbek masowych a zawartością tlenku żelaza. Przewodność stałoprądowa próbek szybko chłodzonych rośnie wraz ze wzrostem zawartości tlenku żelaza. W próbkach wytworzonych tradycyjną metodą wytopu, przewodność stałoprądowa wzrasta wraz ze spadkiem zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Natomiast w przypadku próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia, przewodność rośnie wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Wspomniane różnice mogą być spowodowane różnym stopniem utlenienia jonów żelaza i różnym stopniem rozproszenia żelaza w strukturze szkła.

## 7. Wnioski

Otrzymano próbki szkła o składzie:  $x \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 50 \text{ SiO}_2 - (50-x) \text{ PbO}$  gdzie  $x=12,5; 15; 17,5$  za pomocą dwóch metod. W toku pracy potwierdzono amorficzną strukturę wytworzonych próbek. Próbki poddano badaniom magnetyzacji stałoprądowej, spektroskopii impedancyjnej, skaningowej mikroskopii elektronowej wraz z spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, mikroskopii sił atomowych, mikroskopii sił magnetycznych, skaningowej kalorymetrii różnicowej, termograwimetrii, dylatometrii, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oraz dyfraktometrii rentgenowskiej.

W wyniku przeprowadzonej analizy tak otrzymanych informacji stwierdzono, że zmiana prędkości chłodzenia oraz zmiana składu wpływa na strukturę. Z kolei ciepła przemian zaobserwowanych podczas pomiarów za pomocą DSC obserwuje się w prawie tych samych temperaturach niezależnie od składu i metody wytwarzania próbek. Te efekty energetyczne występują zarówno w próbkach wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia jak i w próbkach wytworzonych tradycyjną metodą wytopu. Jednakże efekty energetyczne w próbkach pochodzących z tradycyjnej metody wytopu są dużo mniejsze niż w przypadku próbek szybko chłodzonych. Za proces ten odpowiedzialna jest najprawdopodobniej krystalizacja. Materiały szybko chłodzone mogą charakteryzować się większym stopniem nieuporządkowania struktury niż wytworzone tradycyjną metodą wytopu co tłumaczyłoby większą energię wymienioną z otoczeniem podczas krystalizacji w trakcie badań przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej. Stwierdzono także, że ciepło oddane przez próbkę podczas krystalizacji maleje wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Za ten efekt może być odpowiedzialna krystalizacja magnetoplumbitu, gdyż zawiera on zarówno żelazo jak i ołów. Natomiast gdyby za ten efekt była odpowiedzialna krystalizacja hematytu lub magnetytu to ilość ciepła wymienionego z otoczeniem powinna maleć wraz ze spadkiem zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Na każdym wykresie skaningowej kalorymetrii różnicowej widoczne są dwa maksima w zakresie temperatur  $800 \div 1100 \text{ K}$ . Pierwsze z nich świadczy o występowaniu krystalizacji. Drugie ekstremum występujące w wyższych temperaturach spowodowane jest efektami energetycznymi towarzyszącym rozpuszczaniu się tygla (Pt-Rh) w materiale próbki. Krystalizacja oraz rozpuszczanie przebiegają bez zmiany masy, widać to na wykresie

termograwimetrycznym. Nie ma istotnych zmian masy przy ogrzewaniu próbki w atmosferze syntetycznego powietrza.

W wyniku pomiarów dylatometrycznych stwierdzono, że współczynnik rozszerzalności termicznej w zakresie temperatur  $200 \div 400$  °C dla szkła  $12,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ SiO}_2\text{--}37,5 \text{ PbO}$  wynosi  $(7,7 \cdot 10^{-6} \pm 1,1 \cdot 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ , a dla materiału  $15 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ SiO}_2\text{--}35 \text{ PbO}$  wynosi  $(8,6 \cdot 10^{-6} \pm 1,9 \cdot 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ , natomiast współczynnik ten dla składu  $17,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ SiO}_2\text{--}32,5 \text{ PbO}$  wynosi  $(8,2 \cdot 10^{-6} \pm 2,3 \cdot 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ .

Badania przeprowadzone za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów wskazują, że stosunek koncentracji jonów żelaza dla szkła wytopionego w temperaturze  $1150$  °C wynosił  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 0,68$ . Natomiast dla szkła o tym samym składzie wytopionego w  $1350$  °C wynosił  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 2,6$ . Oznacza to, że stosunek walencyjności jonów żelaza w dużym stopniu zależy od temperatury wytopu badanego szkła.

Zmierzono magnetyzację w funkcji pola magnetycznego i otrzymano pętle histerezy magnetycznej. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że właściwości magnetyczne badanego szkła zależą od metody oraz temperatury wytopu, zależą one również od prędkości chłodzenia i składu szkła. Próbki wytworzone metodą szybkiego chłodzenia na rotujących walcach mają węższą pętlę histerezy niż próbki wytworzone tradycyjną metodą wytopu o tym samym składzie. Za co może odpowiadać zbyt mały czas w trakcie przejścia szklistego by mogło zajść przemieszczanie się jonów żelaza w próbkach wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia. Poza tym szerokość pętli histerezy magnetycznej zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury wytopu w granicach  $1200 \div 1350$  °C. Szkliska wytopione w temperaturze niższej niż  $1200$  °C nie są ferromagnetyczne, a szkliska wytopione w temperaturze  $1350$  °C są średnio twarde magnetycznie (pozostałość magnetyczna  $1 \div 10 \text{ kA m}^{-1}$ ) lub magnetycznie twarde (powyżej  $10 \text{ kA m}^{-1}$ ) zależnie od metody wytwarzania i składu.

Zmierzono impedancję w funkcji częstotliwości i przeprowadzono analizę właściwości elektrycznych, w wyniku której uzyskano efektywne energie aktywacji procesu przewodnictwa oraz zaproponowano mechanizmy przewodzenia elektrycznego w badanym

szkle. W szklach  $x \text{Fe}_2\text{O}_3 - 50 \text{SiO}_2 - (50-x) \text{PbO}$  mechanizm przewodzenia może być opisany zarówno modelem CBH (termicznie aktywowany przeskok elektronów przez barierę potencjału) jak również może być opisany przez OLP (przeskok dużych polaronów). Oba te mechanizmy nie są ze sobą sprzeczne, za to uzupełniają się one nawzajem. Mechanizm OLP opisuje przewodnictwo w skali mikro jako przeskok polaronów, a mechanizm CBH opisuje przewodnictwo w oparciu o pewien rozkład skorelowanych barier potencjału w materiale bez wnikania w przyczyny istnienia tych barier. W niniejszej pracy stwierdzono także, że efektywna energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego jest słabo zależna od składu i metody wytopu i jest rzędu 0,5 eV. Oznacza to, że jest odpowiednia dla polaronowego mechanizmu przewodzenia prądu. Przeanalizowano także przewodnictwo stałoprądowe i zauważono, że różnice w składzie powodują zmiany przewodności próbek. Metoda wytwarzania także wpływa na przewodnictwo stałoprądowe. Przewodność ta jest większa dla próbek szybko chłodzonych. Za to w próbkach wytworzonych tradycyjną metodą wytopu, przewodność wzrasta wraz ze spadkiem zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Zmiany energii aktywacji przewodnictwa stałoprądowego są zbyt małe by tłumaczyć zmianę przewodności szkła. Spadek przewodności w próbkach szkieł wytworzonych tradycyjną metodą wytopu w porównaniu do próbek szybko chłodzonych przy jednoczesnym wzroście remanencji magnetycznej można tłumaczyć różnym stopniem tworzenia się klastrów jonów żelaza w szkłe masowym oraz szybko chłodzonym, co wyjaśnia wyniki pomiarów elektrycznych i magnetycznych w przebadanych szklach. Dlatego też postawiono hipotezę o klasterowaniu jonów żelaza w badanym szkłe masowym. Badania właściwości magnetycznych korelują z obserwowanymi właściwościami elektrycznymi. Zarówno właściwości magnetyczne jak i elektryczne można wyjaśnić przez klasterowanie.

Przeprowadzone badania sugerują, że stany walencyjne znacząco wpływają na właściwości magnetyczne i elektryczne co może stanowić problem w zastosowaniach technicznych, dlatego też wskazane są dalsze badania zależności stanów walencyjnych jonów żelaza w szkłe  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{PbO}$ . W niniejszej pracy szkło wytapiane było tylko w atmosferze powietrza, dlatego też należy zbadać zależność stanów walencyjnych od zadanej atmosfery gazowej w piecu oraz czasu i temperatury wytopu. Prędkość chłodzenia zależy od dystansu do granicy materiału dlatego wskazane byłoby sprawdzenie koncentracji

granul w funkcji odległości od powierzchni próbki. Właściwości szkła  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$  zależą od warunków i temperatury wytopu, szybkości chłodzenia oraz składu materiału.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] E. J. Freibele, N. C. Koon, Magnetization studies of amorphous antiferromagnetism in manganese phosphate glass, *Solid State Communications* 14 (1974) 1247–1250;
- [2] E. J. Freibele, N. C. Koon, L. K. Wilson, D. L. Kinser, Magnetic Properties of an Amorphous Antiferromagnet, *Journal of the American Ceramic Society* 57 (1974) 237;
- [3] D. W. Moon, J. M. Aitken, R. K. MacCrone, Magnetic properties and structure of  $x\text{Fe}_2\text{O}_3$   $(1-x)[\text{BaO}-4\text{B}_2\text{O}_3]$  glasses, *Physics and Chemistry of Glasses* 16 (1975) (5) 91–102;
- [4] K. J. Kim, M. P. Maley, R. K. MacCrone, in: R. A. Levy, Hasegawa (Eds.), *Electronic conductivity in the  $\text{SiO}_2\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$  glass containing magnetic nanostructures*, Plenum Press, New York, *Amorphous Magnetism Vol. II* (1977) 627;
- [5] C. H. Perry, D. L. Kinser, L. K. Wilson, J. G. Vaughn, Magnetic exchange between  $\text{Ti}^{3+}$  ions in titanium phosphate glass, *Journal of Applied Physics* 50 (1979) 1601–1603;
- [6] I. Ardelean, Gh. Ilonca, M. Peteanu, D. Pop, Magnetic properties of  $x\text{MnO}(1-x)[19\text{TeO}_2\text{PbO}]$  glasses, *Solid State Communications* 3 (1980) 653–655;
- [7] S. K. Mendiratta, M. A. Valente, J. A. Perenboom, Magnetization behaviour of Gd lead borate and Fe lead borate glasses under high magnetic field 20 T, *Journal of Non-Crystalline Solids* 134 (1990) 100–106;
- [8] M. A. Valente, S. K. Mendiratta, Magnetic susceptibility and aspects of magnetic interaction in Gd, Fe, and mixed Gd – Fe lead borate glasses, *Physics and Chemistry of Glasses* 33 (4) (1992) 149–153;
- [9] Kh. A. Ziq., A. Mekki, Environmental effect on the magnetic properties of Fe ions in glasses and ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* 293–295 (2001) 688–692, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00772-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00772-4);
- [10] O. H. El-Bayoumi, R. K. MacCrone, Dielectric Behavior of Lead-Silicate Glasses Containing Iron, *Journal of the American Ceramic Society* 59 (1976) (9–10) 386–392;
- [11] S. K. Mendiratta, Electrical Conduction Mechanism in Lead Borate and Lead Silicate Glasses Containing Fe Ions, *Physica Status Solidi* 93 (1986) 293;
- [12] N. F. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions, *J. Non-Cryst. Solids* 1 (1968) 1–17, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(68\)90002-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(68)90002-1);
- [13] L. Murawski, C. H. Chung, J. D. Mackenzie, Electrical properties of semiconducting oxide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 32 (1979) 91–104;
- [14] J. D. Mackenzie, *Modern Aspects of Vitreous State*, London Butterworth 3 (1964) 126;

- [15] E. P. Denton, H. Rawson, J. E. Stanworth, Vanadate Glasses, *Nature* 173 (4413) (1954) 1030–1032, doi: <https://doi.org/10.1038/1731030b0>;
- [16] L. Murawski, Review Electrical conductivity in iron-containing oxide glasses, *Journal of Materials Science* 17 (1982) 2155–2163, doi: <https://doi.org/10.1007/BF00543723>;
- [17] Ryszard J. Barczyński, *Mieszane przewodnictwo polaronowo-jonowe szkieł tlenkowych*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2008 rok, ISBN 978–83–7348–231–9;
- [18] D. Yousefi, M. Tavoosi, A. Ghasemi, Magnetic properties of  $B_2O_3$ – $SiO_2$ – $BaO$ – $Fe_2O_3$  glass–ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* 443 (2016) 1–7, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.011>;
- [19] T. Woignier, J. Phalippou, Glasses: Sol–Gel Methods, *Encyclopedia of Materials: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Science and Technology (2001) 3581–3585, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02341-9>;
- [20] H. V. Lauer Jr., Effect of glass composition on major element redox equilibria  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  *Physics and Chemistry of Glasses* 18 (3) (1977) 49–52;
- [21] H. V. Lauer Jr., R. V. Morris, Redox equilibria of multivalent ions in silicate glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 60 (9–10) (1977) 443–451;
- [22] Simion Simon, Daniela Eniu, Dana Cacainab, Marin Coldeab, Mihaela Valeanu, Structural and magnetic properties of  $CaO$ – $P_2O_5$ – $SiO_2$ – $Fe_2O_3$  glass–ceramics for hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293 (2005) 310–313, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.02.025>;
- [23] D. D. Zaitsev, P. E. Kazin, Yu. D. Tretyakov, M. Jansen, Synthesis and magnetic properties of glass–ceramic composites  $SrFe_{12}O_{19}$ – $SrSiO_3$ , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 292 (2005) 59–64, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.10.095>;
- [24] A. Srinivasan, Rajendra Kumar Singh, G. P. Kothiyal, Magnetic and structural properties of  $CaO$ – $SiO_2$ – $P_2O_5$ – $Na_2O$ – $Fe_2O_3$  glass ceramics, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 1352–1356, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.11.007>;
- [25] A. Srinivasan, Rajendra Kumar Singh, EPR and magnetic properties of  $MgO$ – $CaO$ – $SiO_2$ – $P_2O_5$ – $CaF_2$ – $Fe_2O_3$  glass–ceramics, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 2749–2752, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.04.008>;
- [26] A. Mekki, Kh. A. Ziq, Magnetic properties of a  $SiO_2$ – $Na_2O$ – $Fe_2O_3$  glass and glass ceramic, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 189 (1998) 207–213;
- [27] R. J. Barczyński, N. A. Szreder, J. Karczewski, M. Gazda, Electronic conductivity in the  $SiO_2$ – $PbO$ – $Fe_2O_3$  glass containing magnetic nanostructures, *Solid State Ionics* 262 (2014) 801–805, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.008>;
- [28] N. Ota, M. Okubo, S. Masuda, K. Suzuki, Preparation of  $Bi_2O_3$ – $ZnO$ – $Fe_2O_3$

ferromagnetic glasses, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 54–57 (1986) 293–294, doi: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(86\)90594-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(86)90594-9);

[29] I. Ardelean, E. Burzo, D. Ungur, Magnetic properties of  $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(1-x)[\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$  glasses, *Solid State Communications* 50 (12) (1984) 1083–1085, doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90293-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90293-X);

[30] S. A. M. Abdel-Hameed, M. M. Hessien, M. A. Azooz, Preparation and characterization of some ferromagnetic glass–ceramics contains high quantity of magnetite, *Ceramics International* 35 (2009) 1539–1544, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.08.021>;

[31] T. Holstein, Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model, *Annals of Physics* 8 (1959) 325–342, doi: [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(59\)90002-8](https://doi.org/10.1016/0003-4916(59)90002-8);

[32] A. R. Long, Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors, *Advances in Physics* 31 (1982) 553–637, doi: <https://doi.org/10.1080/00018738200101418>;

[33] A. Hunt, Approximate power-law conductivity in the multiple–hopping regime. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 183 (1995) 109–121;

[34] G. E. Pike, AC Conductivity of Scandium Oxide and a New Hopping Model for Conductivity, *Physics Review B* 6 (4) (1972) 1572–1580, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.1572>;

[35] A. K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (1999) R57–R70, doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/14/201>;

[36] S. R. Elliott, AC conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors, *Adv. Phys.* 36 (2) (1987) 135–218, doi: <https://doi.org/10.1080/00018738700101971>;

[37] S. R. Elliott, Temperature dependence of a.c. conductivity of chalcogenide glasses, *Philosophical Magazine B* 37 (1978) 553–560, doi: <https://doi.org/10.1080/01418637808226448>;

[38] D. Emin, Small polarons, *Physics Today* 35 (1982) 34–40, doi: <https://doi.org/10.1063/1.2938044>;

[39] D. Emin, T. Holstein, Studies of Small Polaron Motion IV: Adiabatic Theory of the Hall Effect, *Annals of Physics N.Y.* 53 (1969) 439–520;

[40] B. Schroder, J. C. Dyre, Computer Simulations of the random barrier model, *Phys. Chem.* 4 (2002) 3173–3178;

[41] J. L. Burton, La relaxation dielectrique de quelques verres ternaires oxide, *Verres Refr.* 29 (1966) 328; uzyskano z książki: Ryszard Jan Barczyński, Mieszane przewodnictwo Polaronowo–Jonowe szkieł tlenkowych, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2008, ISBN 978–83–7348–231–9;

[42] N. F. Mott, I. G. Austin, Polarons in Crystalline and Non-crystalline Materials, *Advances in Physics* 18 (1969) 41;

[43] J. Schakenberg, Polaronic Impurity Hopping Conduction, *Physica status solidi* 28 (1968) 623, doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.19680280220>;

[44] W. A. Philips, Two-Electron Excitations and the Low Temperature Properties of Glasses, *Philosophical Magazine* 34 (6) (1976) 983–991, doi: <https://doi.org/10.1080/00318087608227723>;

[45] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford Clarendon Press 1979, ISBN 978-0-19-964533-6;

[46] D. Emin, Basic Issues in Electronic Conduction in Amorphous Semiconductors I: Small-Polaron Formation, *Comments Solid State Physics* 11 (1983) 35–46;

[47] J. Schnakenberg, The Hall coefficient of the small polaron, *Zeitschrift für Physik A* 185 (1965) 123–138;

[48] E. Gorham-Bergeron, D. Emin, Phonon-assisted hopping due to interaction with both acoustical and optical phonons, *Physical Review B* 15 (1977) 3667–3679;

[49] Dominik Senczyk, *Dyfraktometria rentgenowska w badaniach stanów naprężenia i własności sprężystych materiałów polikrystalicznych*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1995, ISBN 83-7143-113-9;

[50] Robert W. Kelsall, Ian. W. Hamley, Mark Geoghegan, *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009, ISBN 978-83-01-15537-7;

[51] P. L. Gai, Developments of electron microscopy methods in the study of catalysts, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5 (2001) 371–380, doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00036-5);

[52] Andrzej Barbacki, Ryszard Czajka, Karol Józwiak, Tomasz Kachlicki, *Mikroskopia Elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2003, ISBN 83-7143-558-4;

[53] M. Rösler, W. Brauer, Theory of Secondary Electron Emission. I. General Theory for Nearly-Free-Electron Metals, *Physica Status Solidi (B)* 104 (1) (1981) 161–175, doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221040117>;

[54] L. Frank, I. Müllerová, A. Delong, Microscopy with slow electrons, *Czechoslovak Journal of Physics* 44 (3) (1994) 195–238, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01694486>;

[55] Ariel Lenarciak, praca magisterska, 2014 rok, „Właściwości elektryczne tlenkowych szkieł  $P_2O_5-Nb_2O_5-Fe_2O_3-TiO_2$ ”;

[56] Martin Hunkel, Holger Surm, Matthias Steinbacher, Chapter 3 – Dilatometry, *Elsevier Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* 6 (2018) 103–129,

doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00019-X>;

[57] A. Z. Hryniewicz, E. Rokita, *Fizyczne Metody Badań w Biologii, Medycynie i Ochronie Środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999;

[58] E. Sokolowski, K. Siegbahn, C. Nordling, Precision method for obtaining absolute values of atomic binding energies, *Physical Review* 105 (1957) 1676–1677, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.1676>;

[59] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis. An Introduction*, Wiley, Weinheim 1993, ISBN 3–527–28593–8/1–56081–792–5;

[60] Leonid V. Azaroff i inni, *Spektroskopia promieniowania rentgenowskiego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1980, ISBN 83–01–00285–9;

[61] Z. Hubicki, *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2011, ISBN 9788322732274;

[62] Instrukcja obsługi urządzenia Physical Property Measurement System, AC Measurement System (ACMS) Option User's Manual, Part Number 1084–100 C–1;

[63] Uwagi na temat użytkowania, Application note, Materiały firmy Quantum Design dostępne w internecie, adres: <https://www.qdusa.com/products/ppms.html>, dostęp: 12.10.2018;

[64] Andrzej Szewczyk, Andrzej Wiśniewski, Roman Puźniak, Henryk Szymczak, *Magnetyzm i Nadprzewodnictwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012 rok, ISBN 978–83–01–17176–6;

[65] Charles Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012 rok, ISBN 978–83–01–16804–9;

[66] G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* 56 (9) (1986) 930–934, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>;

[67] T. Rades, A. Mullertz, Y. Perrie, *Analytical Techniques in Pharmaceutical Sciences, Section 5 Imaging techniques, Chapter 21 Applications of AFM in pharmaceutical sciences*, Springer Controlled Release Society Book Series on Advances in Science and Technology (2014);

[68] Takehiro Yamaoka, Hana Tsujikawa, Satoshi Hasumura, Kazunori Andou, Masatsugu Shigeno, Akira Ito, Hiroshi Kawamura, Vacuum magnetic force microscopy at high temperatures: Observation of permanent magnets, *Microscopy Today* 22 (2014) 12–16, doi: <https://doi.org/10.1017/S1551929514001163>;

[69] U. Hartmann, Magnetic Force Microscopy, *Annual Review of Materials Science* 29 (1999) 53–87, doi: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.53>;

[70] August Chełkowski, Fizyka dielektryków, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993 rok, ISBN 83-01-11245-X;

[71] Władysław Bogusz, Franciszek Krok, Elektrolity stałe właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru, WNT Warszawa 1995 rok, ISBN 83-204-1804-6;

[72] A. K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, Chelsea Delectrics Press London 1983, ISBN 0-9508711-0-9;

[73] Instrukcja obsługi spektrometru impedancyjnego marki Novocontrol, WinFit 3.2 Owner's Manual, issue: 10/2005 by Novocontrol Technologies;

[74] A. Amzil, R. Castanet, Thermodynamic Investigation of the Pt–Pb Binary Alloys, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 96 (12) (1992) 1872–1876, doi: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19920961217>;

[75] J. A. Bearden, X-Ray Wavelengths, NYO-10586, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, U. S. Departament of Commerce, Springfield;

[76] J. A. Bearden, X-Ray Wavelengths, Reviews of Modern Physics 39 (1967) 78, doi: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.39.78>;

[77] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, The HighScore suite, Powder Diffraction 29 (2014) S13–S18, doi: <https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>;

[78] K.–H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, Nowoczesne Kompendium Chemii, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007 rok, ISBN 978-83-01-14906-2;

[79] A. G. Kochur, A. T. Kozakov, K. A. Googlev, A. V. Nikolsky, I. P. Raevski, V. G. Smotrakov, V. V. Yeremkin, X-ray photoelectron study of the valence state of iron in iron-containing single-crystal ( $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ), and ceramic ( $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ) multiferroics, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 184 (2011) 16–23, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.10.004>;

[80] G. Bhargava, I. Gouzman, C. M. Chun, T. A. Ramanarayanan, S. L. Bernasek, Characterization of the “native” surface thin film on pure polycrystalline iron: A high resolution XPS and TEM study, Applied Surface Science 253 (2007) 4322–4329, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.09.047>;

[81] В. П. Ключев, А. В. Булаева, Физика и химия стекла 9 (5) (1983) 635, uzyskano z książki: О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская, Свойства Стекол и Стеклообразующих Расплавов, Справочник ТОМ V Издательство Наука, Ленинград (Санкт-Петербург) 1987, Wydawnictwo Nauka, Leningrad (Petersburg) 1987;

[82] J. E. Shelby, Effect of morphology on the properties of alkaline earth silicate glasses, Journal of Applied Physics 50 (12) (1979) 8010, doi: <https://doi.org/10.1063/1.325986>;

[83] G. J. Bair, The constitution of lead oxide-silica glasses: I, atomic arrangement, Journal





of the American Ceramic Society 19 (12) (1936) 347; uzyskano z książki: О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская, Свойства Стекол и Стеклообразующих Расплавов, Справочник ТОМ V Издательство Наука, Ленинград (Санкт-Петербург) 1987, Wydawnictwo Nauka, Leningrad (Petersburg) 1987;

[84] Krystalograficzna baza danych, webmineral.org, adres <https://www.mindat.org/min-2539.html>, dostęp: 20.06.2018;

[85] M. Ahmadzadeh, J. Marcial, J. McCloy, Crystallization of iron-containing sodium aluminosilicate glasses in the  $\text{NaAlSiO}_4$ - $\text{NaFeSiO}_4$  join, Journal of Geophysical Research Solid Earth 122 (2017) 2504–2524, doi: <https://doi.org/10.1002/2016JB013661>;

[86] R. A. Anderson, R. K. MacCrone, Electronic relaxation in the  $\text{PbO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  glass system, Journal of Non-Crystalline Solids 14 (1974) 112–130;

[87] M. Fahmy, M. J. Park, M. Tomozawa, R. K. MacCrone, Magnetic properties, microstructure, and ultrastructure of partially crystallized  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO-Fe}_2\text{O}_3$  glass, Physics and Chemistry of Glasses 13 (2) (1972) 21–26;

[88] Bipradas Dutta, Niveen A. Fahmy, Ian L. Pegg, Effect of mixed transition-metal ions in glasses. I. The  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 1958–1966, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.05.005>;

[89] О. В. Мазурин, А. В. Беббер, В. Г. Чистосердов, Неорг. Матер. 9 (6) (1973) 1031, informacje uzyskano z książki: О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская, Свойства Стекол и Стеклообразующих Расплавов, Справочник ТОМ I Издательство Наука, Ленинград (Санкт-Петербург) 1973, Wydawnictwo Nauka, Leningrad (Petersburg) 1973;

[90] К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, Журнал технической физики/Journal of technical Physics 21 (1951) выпуск 1, 104, informacje uzyskano z książki: О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская, Свойства Стекол и Стеклообразующих Расплавов, Справочник ТОМ I Издательство Наука, Ленинград (Санкт-Петербург) 1973, Wydawnictwo Nauka, Leningrad (Petersburg), poradnik na temat warunków wytopu szkła, strona 414;

[91] L. Murawski, R. J. Barczyński, Dielectric properties of transition metal oxide glasses, Journal of Non-Cryst. Solids 185 (1995) 84–93;



## SPIS TABEL

Tabela 1	Skład, gęstość oraz metoda wytopu próbek wytworzonych w trakcie pracy.	43
Tabela 2	Skład procentowy uzyskany podczas pomiaru za pomocą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego dla próbki o składzie 17,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –50 SiO <sub>2</sub> –32,5 PbO wytworzonej metodą szybkiego chłodzenia przy prędkości obrotowej walców 2000 rpm.	58
Tabela 3	Współczynnik rozszerzalności termicznej oraz temperatura zeszklenia wyznaczona metodą dylatometryczną i DSC dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu.	66
Tabela 4	Koercja, pozostałość magnetyczna dla wszystkich pierwotnych próbek.	77
Tabela 5	Liczba wykrytych procesów relaksacji i częstotliwość maksimum strat dielektrycznych wykrytych podczas pomiarów w poszczególnych temperaturach dla próbek szybko chłodzonych oraz wytworzonych tradycyjną metodą wytopu.	89
Tabela 6	Skład próbek i efektywne energie aktywacji procesu przewodnictwa stałoprądowego dla wszystkich składów szkła.	101
Tabela 7	Efektywna energia aktywacji przewodnictwa stałoprądowego oraz wartość przewodnictwa właściwego w zależności od prędkości chłodzenia dla próbek szybko chłodzonych o składzie 17,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –50 SiO <sub>2</sub> –32,5 PbO.	101

## SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1	Ilustracja obniżenia się wysokości bariery dla dwóch centrów ładunku wraz ze zmniejszaniem odległości w modelu CBH aktywowanym termicznie przeskoku elektronu przez barierę potencjału.	19
Rysunek 2	Polaron wraz z odkształceniem sieci.	20
Rysunek 3	Obraz przedstawiający fluktuacje i brak zrównania się poziomów energetycznych.	21
Rysunek 4	Obraz przedstawiający odbicie się promieniowania rentgenowskiego od płaszczyzn krystalograficznych próbki krystalicznej.	25
Rysunek 5	Schemat blokowy skaningowego mikroskopu elektronowego.	27
Rysunek 6	Obszar generowania elektronów i promieniowania rentgenowskiego w materiale próbki na skutek bombardowania jej przez elektrony w mikroskopie SEM.	28

Rysunek 7···Przykładowy wykres uzyskany przy wykorzystaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej pokazujący przemiany termiczne zachodzące w przypadkowych trzech próbkach.·····	30
Rysunek 8···Schemat przedstawiający najważniejszą część rentgenowskiego spektroskopu fotoelektronów·····	32
Rysunek 9···Kondensator wypełniony dielektrykiem stratnym.·····	37
Rysunek 10···Spektrometr impedancji FRA Frequency Response Analyzer.·····	41
Rysunek 11···Fotografia urządzenia z regulacją prędkości obrotowej i siły docisku walców, wykorzystywanego do szybkiego chłodzenia podczas produkcji próbek.·····	44
Rysunek 12···Fotografia próbek szybko chłodzonych formujących się w postaci wstążek.·····	45
Rysunek 13···Wytwarzanie próbek szkła $x \text{Fe}_2\text{O}_3-50 \text{SiO}_2-(50-x) \text{PbO}$ metodą szybkiego chłodzenia.·····	45
Rysunek 14···Wytwarzanie próbek szkła $x \text{Fe}_2\text{O}_3-50 \text{SiO}_2-(50-x) \text{PbO}$ tradycyjną metodą wytopu.·····	46
Rysunek 15···Częściowo przezroczysta próbka szkła o składzie $12,5 \text{Fe}_2\text{O}_3-50 \text{SiO}_2-37,5 \text{PbO}$ koloru brązowego wytopiona w temperaturze $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ metodą szybkiego chłodzenia.·····	47
Rysunek 16···Fotografia próbek masowych.·····	47
Rysunek 17···Fotografia próbki masowej z napyłoną elektrodą do pomiarów impedancyjnych.·····	48
Rysunek 18···Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej otrzymane dla wszystkich próbek bezpośrednio po ich wytworzeniu.·····	53
Rysunek 19a, b, c···Obrazy otrzymane ze skaningowego mikroskopu elektronowego wykonane na przełomach próbek szybko chłodzonych dla trzech różnych składów szkła.·····	54
Rysunek 20a, b, c···Obrazy otrzymane ze skaningowego mikroskopu elektronowego wykonane na przełomach próbek odlanych metodą tradycyjnego wytopu dla trzech różnych składów szkła.·····	55
Rysunek 21···Obrazy otrzymane ze skaningowego mikroskopu elektronowego wykonane na przełomie próbek szybko chłodzonych dla składu szkła $17,5 \text{Fe}_2\text{O}_3-50 \text{SiO}_2-32,5 \text{PbO}$ i różnej prędkości obrotowej walców.·····	56



- Rysunek 22···Widmo EDX (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego; dla próbki o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO wytworzonej metodą szybkiego chłodzenia.·····57
- Rysunek 23a···Wykres termograwimetryczny (TG) wykreślony dla wszystkich składów szkieł wytworzonych tradycyjną metodą wytopu (próbki masowe) oraz szybko chłodzonych.·····59
- Rysunek 23b···Wykres skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) dla wszystkich składów próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia.·····60
- Rysunek 23c···Wykres skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) dla wszystkich składów próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu (szkła masowe).·····61
- Rysunek 23d···Wykres skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) wytworzony dla porównania materiałów wytworzonych metodą tradycyjnego wytopu z próbkami szybko chłodzonymi dla składu 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO·····62
- Rysunek 23e···Wykres skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) wyrysowany dla porównania materiałów wytworzonych metodą tradycyjnego wytopu z próbkami szybko chłodzonymi dla składu 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO.·····63
- Rysunek 23f···Wykres skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) wyrysowany dla porównania materiałów wytworzonych metodą tradycyjnego wytopu z próbkami szybko chłodzonymi dla składu 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO ·····64
- Rysunek 24···Wykres zbiorczy skaningowej kalorymetrii różnicowej dla pięciu próbek to jest próbki 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO szybko chłodzonej; 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO masowej czyli uzyskaną tradycyjną metodą wytopu; 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO szybko chłodzonej; 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO masowej oraz 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO masowej.·····65
- Rysunek 25. Wykres przedstawiający wydłużenie próbek w zależności od zadanej temperatury wykonany za pomocą dylatometrii dla trzech składów szkieł to jest 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–37,5 PbO; 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO oraz 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–32,5 PbO. Wszystkie próbki zostały wytworzone za pomocą tradycyjnej metody wytopu. Na wykresie zaznaczono temperaturę zeszklenia.·····67
- Rysunek 26···Dyfraktogram rentgenowski dla próbki o składzie 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO po wygrzewaniu przez 10 godzin w temperaturze 600 °C. Wykonany metodą proszkową.·····69
- Rysunek 27···Struktura obserwowana na przelomie próbki pod skaningowym mikroskopem elektronowym po wygrzewaniu przez 10 godzin w temperaturze 600 °C szkła 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50 SiO<sub>2</sub>–35 PbO wytworzonego pierwotnie metodą szybkiego chłodzenia.·····70
- Rysunek 28···Widmo rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów wykonane

w temperaturze pokojowej dla próbek szkła o składzie 12,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-37,5 PbO  
wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia. ....71

Rysunek 29a...Magnetyzacja stałoprądowa w funkcji przyłożonego pola magnetycznego  
zmierzona w temperaturze 300 K. Magnetyzacja dla próbek szybko chłodzonych zmierzona  
w polu magnetycznym -5 ÷ 5 T. ....75

Rysunek 29b...Magnetyzacja stałoprądowa w funkcji przyłożonego pola magnetycznego  
zmierzona w temperaturze 300 K. Magnetyzacja dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą  
wytopu zmierzona w polu magnetycznym -5 ÷ 5 T. ....76

Rysunek 30...Magnetyzacja stałoprądowa w funkcji przyłożonego pola magnetycznego  
zmierzona w temperaturze 300 K, w polu magnetycznym -5 ÷ 5 T. Wykres został wykonany  
dla próbek wytopionych tradycyjną metodą wytopu w temperaturze 1200 °C; 1250 °C  
oraz 1350 °C o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO. ....78

Rysunek 31 ...Magnetyzacja stałoprądowa w funkcji przyłożonego pola magnetycznego  
zmierzona w temperaturze 300 K, w polu magnetycznym -5 ÷ 5 T. Wykres został wykonany  
dla próbki wytopionej w temperaturze 1350 °C o składzie 15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-35 PbO  
pierwotnie wytworzonej metodą szybkiego chłodzenia, następnie wygrzanej przez 10 h  
w temperaturze 600 °C. ....80

Rysunek 32...Obrazy wykonane mikroskopem sił atomowych oraz mikroskopem sił  
magnetycznych. ....81

Rysunek 33a...Przykładowy wykres przedstawiający urojoną część impedancji oraz części  
rzeczywistej impedancji w funkcji częstotliwości. Zmierzone w temperaturze 213 K  
dla próbki o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO wytworzonej metodą szybkiego  
chłodzenia, wytopionej w temperaturze 1350 °C, przy prędkości walców  
4000 rpm. ....85

Rysunek 33b...Przykładowy wykres przedstawiający urojoną część impedancji oraz części  
rzeczywistej impedancji w funkcji częstotliwości. Zmierzone w temperaturze 303 K  
dla próbki o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO wytworzonej metodą szybkiego  
chłodzenia, wytopionej w temperaturze 1350 °C, przy prędkości walców  
4000 rpm. ....86

Rysunek 34a...Przykładowy wykres przedstawiający urojoną część impedancji w funkcji  
części rzeczywistej impedancji zmierzonej w temperaturze 213 K. Wykres został wykonany  
dla próbki o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO wytworzonej metodą szybkiego  
chłodzenia, wytopionej w temperaturze 1350 °C, przy prędkości walców  
4000 rpm. ....87

Rysunek 34b...Przykładowy wykres przedstawiający urojoną część impedancji w funkcji  
części rzeczywistej impedancji zmierzonej w temperaturze 303 K. Wykres został wykonany  
dla próbki o składzie 17,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 SiO<sub>2</sub>-32,5 PbO wytworzonej metodą szybkiego  
chłodzenia, wytopionej w temperaturze 1350 °C, przy prędkości walców  
4000 rpm. ....87

Rysunek 35a···Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia w funkcji częstości dla składu 12,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –50 SiO <sub>2</sub> –37,5 PbO i różnych temperatur.....	90
Rysunek 35b···Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia w funkcji częstości dla składu 15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –50 SiO <sub>2</sub> –35 PbO i różnych temperatur.....	90
Rysunek 35c···Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia w funkcji częstości dla składu 17,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –50 SiO <sub>2</sub> –32,5 PbO i różnych temperatur.....	91
Rysunek 36a···Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu w funkcji częstości dla składu 12,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –50 SiO <sub>2</sub> –37,5 PbO i różnych temperatur.....	92
Rysunek 36b···Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu w funkcji częstości dla składu 15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –50 SiO <sub>2</sub> –35 PbO i różnych temperatur.....	92
Rysunek 36c···Rzeczywista część przewodności próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu w funkcji częstości dla składu 17,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –50 SiO <sub>2</sub> –32,5 PbO i różnych temperatur.....	93
Rysunek 37···Przykładowy wykres dopasowania funkcji uniwersalnej odpowiedzi dynamicznej UDR (Universal Dynamic Response) do danych doświadczalnych dla próbki szybko chłodzonej o składzie 15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –50 SiO <sub>2</sub> –35 PbO.....	94
Rysunek 38a···Wykładnik s z zależności UDR w funkcji temperatury dla próbek szybko chłodzonych. Wykres wykonany dla wszystkich składów.....	95
Rysunek 38b···Wykładnik s z zależności UDR w funkcji temperatury dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu. Wykres wykonany dla wszystkich składów.....	96
Rysunek 39a···Przewodność stałoprądowa w funkcji odwrotności temperatury (1000 T <sup>-1</sup> ) dla próbek wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia, dla wszystkich składów wytworzonych próbek szkła.....	98
Rysunek 39b···Przewodność stałoprądowa w funkcji odwrotności temperatury (1000 T <sup>-1</sup> ) dla próbek wytworzonych tradycyjną metodą wytopu, dla wszystkich składów wytworzonych próbek szkła.....	99

