



# POLITECHNIKA GDAŃSKA

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ  
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Imię i nazwisko autora rozprawy: Piotr Kupracz  
Dyscyplina naukowa: Fizyka

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy: Właściwości elektryczne szkieł boro-krzemianowych o dużej zawartości tlenku manganu.

Title of PhD dissertation: Electrical properties of borosilicate glass containing high amount of manganese oxide.

Promotor

*podpis*

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

Gdańsk, 2017







## OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Piotr Kupracz

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę na bezpłatne korzystanie z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

Właściwości elektryczne szkieł boro-krzemianowych o dużej zawartości tlenku manganu do celów naukowych lub dydaktycznych.<sup>1</sup>

Gdańsk, dnia .....

.....  
*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. Ryszard Jan Barczyński, 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 .....

.....  
*podpis doktoranta*

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę 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 .....

.....  
*podpis doktoranta*

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

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





*Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi  
dr hab. inż. Ryszardowi J. Barczyńskiemu, prof. nadzw. PG  
za udzieloną pomoc, cierpliwość, przekazaną wiedzę  
oraz dużą dawkę empatii.*

*Równie serdecznie dziękuję wszystkim osobom, bez pomocy  
których ta praca nie została ukończona,  
w tym szczególnie:  
prof. dr hab. inż. Marii Gaździe, prof. zw. PG  
prof. dr hab. inż. Wojciechowi Sadowskiemu, prof. zw. PG  
dr inż. Jakubowi Karczewskiemu  
dr inż. Marcinowi Łapińskiemu  
dr inż. Martynie Merchelek  
dr inż. Tadeuszowi Miruszewskiemu  
dr inż. Marcie Przeźniak-Welenc  
dr inż. Leszkowi Wicikowskiemu  
dr inż. Michałowi Winiarskiemu  
dr inż. Natalii Wójcik*

*Osobne wyrazy wdzięczności za pomoc laboratoryjną,  
wiarę w powodzenie i tworzenie przyjaznej  
atmosfery składam  
mgr Witoldowi Lizakowi  
mgr Lucynie Namysł  
mgr Marcinowi Stiburskiemu  
mgr Krystynie Szaniawskiej*

*Gorące podziękowania, za wiarę w powodzenie,  
cierpliwość i motywację do działania,  
składam mojej rodzinie, a szczególnie  
mojej żonie Paulinie, córce Ludmile, rodzeństwu i rodzicom.*



# Streszczenie

W niniejszej pracy podjęto próbę otrzymania klasyczną metodą topienia szkła złożonego wyłącznie z tlenków manganu, krzemu i boru, zawierającego od 10 mol% do 70 mol% tlenku manganu. Na podstawie serii pomiarów wyznaczono zakres składu chemicznego, dla którego możliwe jest otrzymanie stabilnego szkła. Badania struktury otrzymanych próbek wykazały, że tlenek manganu(II) pełni w układzie rolę głównego tlenku szkłotwórczego w postaci łączących się ze sobą czworościanów  $[\text{MnO}_4]^{6-}$ , gdy tymczasem szkłotwórcze tlenki krzemu i boru stabilizują jego fazę amorficzną. Dodanie nadwyżki tlenku boru prowadzi do powstania oddzielnej amorficznej warstwy  $\text{B}_2\text{O}_3$ , natomiast nadwyżka tlenku krzemu do wytrącania się go w postaci krystalicznej.

Pomiary właściwości elektrycznych szkła  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  wykazały występowanie dwóch procesów odpowiedzialnych za transport ładunku w układzie. Za pomocą numerycznego dopasowywania obwodów zastępczych wyodrębniono każdy z nich i powiązano z transportem ładunku elektrycznego przez matrycę szkła oraz fazę w niej rozproszoną. Wyniki pomiarów elektrycznych zostały przeanalizowane pod kątem czterech modeli transportu ładunku elektrycznego w amorficznych półprzewodnikach: hoppingu polaronów, przeskoku przez skorelowane bariery, transportu klasterowego Hunta oraz przeskoku pomiędzy losowymi stanami zlokalizowanymi. Zaobserwowano także silny wpływ wygrzewania szkła w temperaturze 760 K na wartość przewodności próbek i powiązano go z występowaniem procesu utleniania się jonów manganu  $\text{Mn}^{2+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$ .

Otrzymany materiał charakteryzuje się niską przewodnością elektryczną, której energia aktywacji zależna jest od koncentracji jonów manganu. Ta zależność może być wytłumaczona przez model przeskoku ładunku pomiędzy jonami metalu przejściowego od  $\text{Mn}^{2+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$ , z uwzględnieniem wpływu na siebie sąsiednich nośników ładunku. Jako że odległości pomiędzy jonami manganu i związanymi z nimi nośnikami ładunku w sieci amorficznej dają się opisać pewnym rozkładem statystycznym, to i energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego można opisać jako wartość podlegającą rozkładowi Gaussa. Obecny w szkłe tlenek manganu tworzy w szkłe pewne aglomeraty tworzące ścieżki transportu ładunku o wymiarowości fraktalnej poniżej 3.

**Słowa kluczowe:** materiały elektroniczne, mikrostruktura, właściwości optyczne, szkło tlenkowe, fotoluminescencja, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), półprzewodnik



# Abstract

In the presented work, an effort to obtain a glass entirely composed of manganese oxide, silicon oxide and boron oxide containing from 10 mol% to 70 mol% MnO was made. The glass samples were prepared by traditional melting using appropriate mixtures of oxides. On the basis of a set of measurements, the range of chemical composition for which stable glass can be obtained was determined. Research on the structure of the obtained samples has shown that manganese(II) oxide plays main role of glass-forming oxide in the form of interconnected  $[\text{MnO}_4]^{6-}$  tetrahedrons, while glassforming silicon and boron oxides play a role of stabilizing agent of the amorphous phase. Addition of boron oxide above 50 mol% results in formation of a separate amorphous layer of  $\text{B}_2\text{O}_3$ , while excess of the silicon oxide does not undergo melting.

Measurements of the electrical properties of  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  showed two processes responsible for charge transport in the system. By numerical equivalent circuit fitting, each of processes was isolated and assigned to the charge transport through the glass matrix and phase dispersed in it. The results of electrical measurements were analyzed in the frame of four models of electric charge transport in amorphous semiconductors: polaron hopping, jump through correlated barriers, hopping through fractal clusters, and hopping between randomly distributed sites. There was also observed a strong influence of the tempering process of glass at 760 K on the samples conductivity, what was related to the oxidation of manganese ions from  $\text{Mn}^{2+}$  to  $\text{Mn}^{3+}$ .

Obtained material was determined as a weak conductor with a charge transport activation energy depending on  $\text{Mn}^{2+}$  ions concentration. This dependency may be explained by an influence of overlapping neighbouring potential wells related to mobile charge carrier and centred on manganese ions. As the distance between the manganese ions as the associated charge carrier in the amorphous network are characterized by a certain random distribution, the activation energy can be described by a Gaussian function. According to Hunt's predictions the manganese oxide in glass forms conducting paths with a fractal dimension slightly below 3 embedded in the glass.

**Keywords:** electronic materials, microstructure, optical properties, oxide glass, photoluminescence, scanning electron microscopy (SEM), semiconductors





# Spis treści

|                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Wprowadzenie i cel pracy</b>                                                    | <b>1</b>  |
| <b>1 Struktura oraz właściwości elektryczne szkieł tlenkowych</b>                  | <b>3</b>  |
| 1.1 Amorficzne półprzewodniki tlenkowe . . . . .                                   | 3         |
| 1.2 Podstawowe informacje o szkle $\text{MO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . . . . . | 4         |
| 1.3 Przewodność szkieł zawierających tlenki metali przejściowych . . . . .         | 8         |
| <b>2 Fizyczne podstawy zastosowanych metod pomiarowych</b>                         | <b>11</b> |
| 2.1 Spektroskopia impedancyjna . . . . .                                           | 11        |
| 2.1.1 Podstawowe pojęcia . . . . .                                                 | 12        |
| 2.1.2 Relaksacja Debye'a . . . . .                                                 | 15        |
| 2.1.3 Rozkład czasów relaksacji . . . . .                                          | 17        |
| 2.1.4 Reprezentacja danych impedancyjnych . . . . .                                | 18        |
| 2.1.5 Czas relaksacji w różnych reprezentacjach . . . . .                          | 20        |
| 2.1.6 Analiza danych . . . . .                                                     | 22        |
| 2.1.7 Realizacja pomiarów . . . . .                                                | 24        |
| 2.2 Inne metody badawcze . . . . .                                                 | 25        |
| 2.2.1 Badania strukturalne . . . . .                                               | 25        |
| 2.2.2 Pomiary właściwości optycznych . . . . .                                     | 28        |
| 2.2.3 Pomiary właściwości cieplnych . . . . .                                      | 30        |
| <b>3 Opis sposobu realizacji pomiarów</b>                                          | <b>33</b> |
| 3.1 Przygotowanie próbek . . . . .                                                 | 33        |
| 3.2 Densytometria . . . . .                                                        | 36        |
| 3.3 Badania struktury i właściwości optycznych . . . . .                           | 36        |
| 3.3.1 XRD . . . . .                                                                | 36        |
| 3.3.2 SEM . . . . .                                                                | 36        |
| 3.3.3 XPS . . . . .                                                                | 37        |
| 3.3.4 Fotoluminescencja . . . . .                                                  | 37        |
| 3.3.5 Absorpcja w świetle widzialnym . . . . .                                     | 38        |
| 3.4 Pomiary skaningowej kalorymetrii różnicowej i termograwimetryczne . . . . .    | 39        |
| 3.5 Badanie właściwości elektrycznych - spektroskopia impedancyjna . . . . .       | 39        |
| <b>4 Struktura materiału</b>                                                       | <b>41</b> |
| 4.1 Ocena zakresu szkłodowiczego . . . . .                                         | 41        |
| 4.2 Właściwości termiczne . . . . .                                                | 44        |

|          |                                                                                  |            |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3      | Densytometria . . . . .                                                          | 47         |
| 4.4      | Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X . . . . .               | 48         |
| 4.5      | Dyfrakcja rentgenowska . . . . .                                                 | 50         |
| 4.6      | Skaningowa mikroskopia elektronowa . . . . .                                     | 51         |
| 4.7      | Właściwości optyczne . . . . .                                                   | 57         |
| 4.7.1    | Spektroskopia absorpcyjna w świetle widzialnym . . . . .                         | 57         |
| 4.7.2    | Spektroskopia fotoluminescencyjna . . . . .                                      | 60         |
| 4.8      | Podsumowanie . . . . .                                                           | 63         |
| <b>5</b> | <b>Właściwości elektryczne</b>                                                   | <b>65</b>  |
| 5.1      | Ogólna charakterystyka właściwości elektrycznych w funkcji częstości . . . . .   | 66         |
| 5.2      | Ogólna charakterystyka właściwości elektrycznych w funkcji temperatury . . . . . | 70         |
| 5.3      | Analiza obwodów zastępczych . . . . .                                            | 76         |
| 5.4      | Porównanie modeli przewodnictwa . . . . .                                        | 83         |
| 5.4.1    | Hopping polaronów . . . . .                                                      | 85         |
| 5.4.2    | Correlated Barrier Hopping . . . . .                                             | 97         |
| 5.4.3    | Przewodnictwo klasterowe Hunta . . . . .                                         | 103        |
| 5.4.4    | Model losowych stanów zlokalizowanych . . . . .                                  | 107        |
| <b>6</b> | <b>Podsumowanie</b>                                                              | <b>111</b> |
|          | <b>Spis tabel</b>                                                                | <b>114</b> |
|          | <b>Spis rysunków</b>                                                             | <b>118</b> |
|          | <b>Bibliografia</b>                                                              | <b>127</b> |

# Wprowadzenie i cel pracy

W dzisiejszej technice szkła zajmują bardzo ważne miejsce, od przemysłu budowlanego, przez przemysł opakowań, ekrany wyświetlaczy, aż do wzmacniaczy światłowodowych [1]. Obecnie ponad 90% produkowanego szkła składa się głównie z tlenku krzemu. Jednakże w zastosowaniach bardziej specjalistycznych niż przemysł budowlany i opakowań bardzo często można spotkać inne szkła, takie jak fosforanowe i fluoro-fosforanowe (wykorzystywane w technice laserowej), chalcogenidkowe (wykorzystywane w technice pamięci cyfrowych), fluorowcowe (wykorzystywane w technice światłowodowej) lub krzemowe (wykorzystywane w technice fotowoltaicznej) [1]. Główną technologiczną zaletą szkieł w stosunku do materiałów polikrystalicznych jest możliwość otrzymania ich w postaci dużych obiektów o jednorodnych w całej objętości właściwościach optycznych, elektrycznych lub chemicznych. Jest to szczególnie ważne w przypadku materiałów wykorzystywanych w optyce, takich jak ekrany monitorów, światłowodów lub soczewki.

Najmłodszą, ale obecnie najszybciej rozwijającą się gałęzią zastosowań półprzewodnikowych szkieł tlenkowych jest budowa przezroczystych tranzystorów cienkowarstwowych jako dużych zespołów elektronicznych [2, 3]. Wymogi stawiane aktywnym warstwom takich tranzystorów, jak niska temperatura przygotowania, potencjalnie wysoka ruchliwość nośników ładunku (powyżej 10 S/cm), szeroka przerwa energetyczna ( $\geq 3$  eV) oraz wysoka odporność na działanie podwyższonej temperatury spowodowały, że szkła zawierające tlenki metali przejściowych uznano za materiały mogące spełnić te oczekiwania. o dużym zainteresowaniu tą dziedziną może świadczyć fakt, że już w 2010 roku powstały pierwsze prototypowe wielkopowierzchniowe wyświetlacze oparte na tej technice [3].

Rosnące zainteresowanie wykorzystania półprzewodnikowych szkieł tlenkowych w produkcji cienkowarstwowych tranzystorów zachęca do poszukiwania nowych materiałów mogących zastąpić obecnie stosowany amorficzny krzem, amorficzny tlenek cynku lub amorficzny związek In–Ga–Zn–O [2, 3]. Ze względu na szerokość przerwy energetycznej ( $\sim 3$  eV) oraz niemal całkowitą przezroczystość, potencjalnym zamiennikiem tlenku cynku może być tlenek manganu(II). Jednakże występując bez dodatków innych tlenków, wykazuje się on silną tendencję do krystalizacji. W ramach pracy zaproponowano zwiększenie stabilności fazy amorficznej tlenku manganu(II) poprzez dodanie do niego tlenków boru(III) i krzemu(IV). Pomimo faktu, że niektóre z układów takie jak MnO–SiO<sub>2</sub>, MnO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO–SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, czy MnO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4–7] poddano dotychczas pomiarom właściwości elektrycznych i optycznych oraz ocenie struktury, to jednak szkło MnO–SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pozostaje materiałem słabo przebadanym [7, 8] i brakuje informacji o jego zdolności do tworzenia struktury amorficznej, występującej w nim równowagi redoks pomiędzy jonami manganu  $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ , a zwłaszcza informacji o jego właściwościach elektrycznych i ich zależności od struktury materiału.

Za cel pracy postawiono uzupełnienie brakującej wiedzy na temat trójskładnikowego szkła  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , a zwłaszcza:

- wyznaczenie zakresu szklotwórczego trójskładnikowego układu  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ;
- określenie zmian struktury szkła w zależności od składu chemicznego;
- określenie mechanizmu przewodzenia elektrycznego szkła w zależności od jego składu chemicznego.

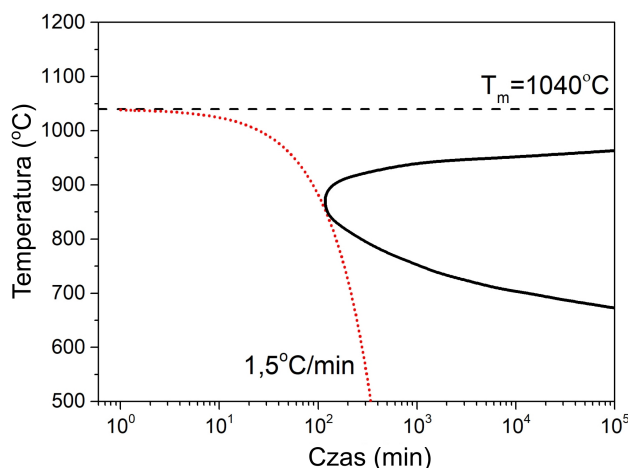
# Rozdział 1

## Struktura oraz właściwości elektryczne szkieł tlenkowych

### 1.1 Amorficzne półprzewodniki tlenkowe

Terminem „szkło” może być określany każde ciało stałe o strukturze amorficznej, czyli charakteryzującej się układem atomów nie wykazującym uporządkowania dalekiego zasięgu. Sposób rozmieszczenia podstawowych elementów sieci przestrzennej szkła bardziej przypomina rozmieszczenie cząsteczek w cieczy niż w ciele krystalicznym. Hipotetycznie każdy materiał, który można otrzymać w postaci krystalicznej, powinien również być możliwy do otrzymania jako szkło. Warunkiem otrzymania struktury amorficznej z mieszaniny w stanie ciekłym o dowolnym składzie chemicznym jest jej wystarczająco szybkie schłodzenie do temperatury o wartości znacząco mniejszej od temperatury krystalizacji. Warunki potrzebne do otrzymania z danej mieszaniny struktury amorficznej, można dla każdej substancji przedstawić w postaci wykresu czas-temperatura-przemiana (CTP), który pełni funkcję wygodnej reprezentacji graficznej. Na rysunku 1.1 pokazano przykładowy wykres CTP dla mieszaniny o składzie  $10\text{Na}_2\text{O}-65\text{SiO}_2-25\text{B}_2\text{O}_3$  i temperaturze topnienia  $1040^\circ\text{C}$  [9]. z wykresu wynika, że aby otrzymać szkło należy gorącą ciecz schłodzić z prędkością większą lub równą  $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ , a wolniejsze chłodzenie skutkować będzie rozpoczęciem procesu krystalizacji.

W latach 50' i 60' XX wieku, wraz z rozwojem elektroniki poszukiwano nowych materiałów półprzewodnikowych. Wstępne badania nad rodziną szkieł tlenkowych zawierających dodatek tlenków metali przejściowych [10–16] wykazały ich dużą odporność chemiczną, wytrzymałość na podwyższone temperatury oraz szerokie spektrum właściwości optycznych, przez co w latach 60' XX wieku poświęcono im bardzo dużo uwagi. Pierwszym takim materiałem, przebadanym pod kątem właściwości elektrycznych było szkło zbudowane z tlenków wanadu i krzemu [16]. Ze względu na ciekawe właściwości elektryczne w następnych latach zainteresowanie tymi materiałami rosło, a badania rozszerzono także na szkła zawierające tlenki tytanu, manganu, żelaza, miedzi, niklu, kobaltu, molibdenu i wolframu [16]. Jednakże nie znalazły one wówczas szerokiego zastosowania, w związku z czym zainteresowanie nimi z roku na rok malało. Dopiero zastosowanie szkła na bazie tlenku cynku i tlenku indu w 2004 roku przez Nomura i in. [2, 3, 17] do budowy tranzystorów cienkowarstwowych w elastycznym wyświetlaczu nowej generacji spowodowało powtórny wzrost zainteresowania amorficznymi półprzewodnikami tlenkowymi.



Rysunek 1.1: Wykres czas-temperatura-przemiana mieszaniny  $10\text{Na}_2\text{O}-65\text{SiO}_2-25\text{B}_2\text{O}_3$  [9]. Spadek temperatury z szybkością  $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$  zaznaczono linią przerywaną. Linią ciągłą oznaczono granicę występowania procesu krystalizacji.

## 1.2 Podstawowe informacje o szkle $\text{MO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

Podstawą sieci szkła tlenkowego jest zawsze tlenek szklotwórczy, czyli taki, z którego w stosunkowo łatwy sposób można otrzymać szkło. Do najpopularniejszych należą  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz  $\text{GeO}_2$ . Gdy do jednego z tlenków szklotwórczych dodane zostaną tlenki metali przejściowych, to mogą one: (1) pełnić rolę tlenku szklotwórczego tworząc sieć amorficzną opartą na wiązaniach typu M-O-M (tak zwanych mostkach tlenowych), lub (2) pełnić rolę modyfikatora sieci, czyli nie wbudowywać się w sieć tlenku szklotwórczego, ale umiejscawiać się w postaci niezwiązanych jonów pomiędzy atomami tlenu z rozerwanych mostków tlenowych. Niektóre tlenki, jak  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  lub  $\text{TeO}_2$  łatwo tworzą szkła z tlenkami metali przejściowych, podczas gdy do wbudowania ich w sieć  $\text{SiO}_2$  lub  $\text{GeO}_2$  zwykle potrzeba dodatkowych modyfikatorów sieci w postaci tlenków litowców lub berylowców [15, 16, 18].

Większość produkowanego na świecie szkła oparta jest na  $\text{SiO}_2$ . Jego podstawową jednostkę strukturalną są czworościany  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  połączone ze sobą poprzez mostki tlenowe Si-O-Si. Jednakże, w fazie amorficznej niektóre z tych wiązań zostają zerwane prowadząc do powstania defektów sieci atomowej o postaci wielościanów  $[\text{SiO}_3\text{Ø}]^{4-}$  (gdzie przez Ø oznaczono atom tlenu nietworzący wiązania krzemu z sąsiednim kationem) oraz  $[\text{SiO}_2\text{Ø}]^{2-}$  [1]. Dodanie tlenków metali i i II grupy układu okresowego do tlenku krzemu, faworyzuje tworzenie się grup  $[\text{SiO}_3\text{Ø}]^{4-}$  pomiędzy które może wbudowywać się kation metalu. Tak powstające defekty sieci tlenku krzemu zmniejszają zdolność do otrzymywania go w postaci krystalicznej, a zwiększają zdolność do otrzymania w postaci amorficznej. Gdy jako dodatek zostaną zastosowane jony metali przejściowych ( $\text{MO}_{n/2}$ , gdzie  $n$  odpowiada poziomowi utlenienia jonu metalu), wówczas mogą się one wbudowywać w sieć tlenku krzemu zajmując pozycje pomiędzy grupami  $[\text{SiO}_3\text{Ø}]^{4-}$ , (pełniąc rolę, podobnie to metali i i II grupy, modyfikatora sieci) lub tworzyć czworościenne grupy  $[\text{MO}_4]^{n-}$  i wbudowywać się w sieć tlenku krzemu (pełniąc rolę tlenku szklotwórczego).

Zdolność do wbudowywania się jonów metali przejściowych w sieć atomową szkła na bazie  $\text{B}_2\text{O}_3$  wynika ze zdolności tlenku boru do równoczesnego tworzenia płaskich grup  $[\text{BO}_3]^{3-}$  łączących się w łańcuchy, oraz przestrzennych grup  $[\text{BO}_4]^{5-}$  tworzących czworościany z atomem

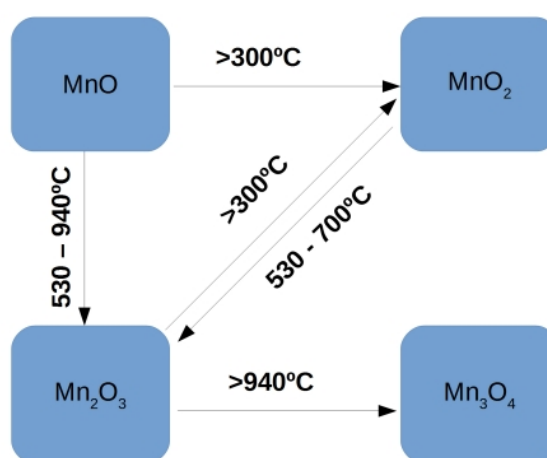
boru w punkcie centralnym. Jako że bor może występować w związkach wyłącznie w postaci jonów  $B^{3+}$ , to aby zneutralizować ładunek grup  $[BO_4]^{5-}$  wymagana jest obecność wakansów tlenowych (powodujących dalsze zaburzenia struktury tlenku boru) lub obecność dodatnich jonów, takich jak na przykład  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  lub  $Mn^{2+}$  [1].

Jak pokazuje doświadczenie, można z powodzeniem otrzymać jednorodne szkła zbudowane z  $SiO_2$  jak i  $B_2O_3$  zawierające do 62,5 mol% tlenku metalu przejściowego. Przykładem takiego materiału jest szkło  $ZnO-SiO_2-B_2O_3$  o zawartość tlenku cynku od 50 mol% do 62,5 mol% [19]. Co ciekawe, zmniejszenie zawartości tlenku metalu przejściowego poniżej 50 mol% powodowało rozwarstwianie się szkła już na etapie topienia, zaś jej zwiększenie, prowadziło do występowania częściowej jego krystalizacji na etapie chłodzenia.

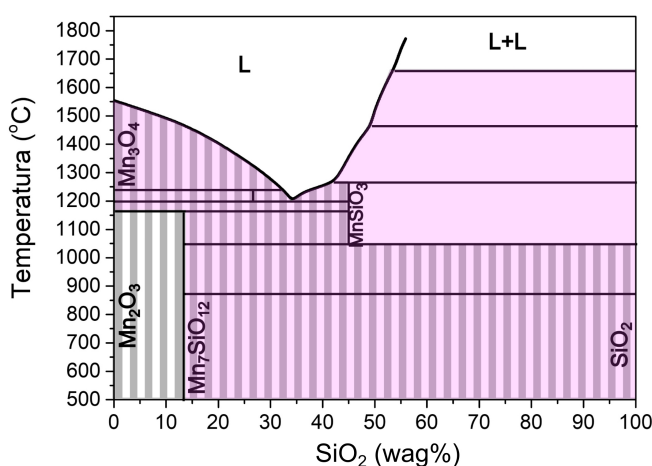
Badania nad zdolnością szklotwórczą innych układów o ogólnym składzie  $MO-SiO_2-Al_2O_3$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) i zawartości  $MO$  od 40 mol% do 55 mol% wykazały, że obecność tlenku manganu powoduje zwiększenie zdolności szklotwórczej mieszaniny w stosunku do pozostałych tlenków metali przejściowych [4]. Prace Möncke i in. oraz Ehrt [7, 20] wykazały, że choć mangan wbudowuje się w strukturę szkła, podobnie do cynku - głównie w postaci jonów  $Mn^{2+}$ , to jednak pewna jego część występuje w postaci jonów  $Mn^{3+}$ . Zdolność do występowania na dwóch stopniach utlenienia mogłoby tłumaczyć większą zdolność szklotwórczą  $MnO$  od  $ZnO$ , natomiast nie jest wystarczającym argumentem by wytłumaczyć dlaczego szkło zawierające tlenek manganu wykazuje większą zdolność do tworzenia struktur amorficznych niż zawierające tlenek żelaza, kobaltu lub niklu [4].

## Poziom utlenienia

Jak wspomniano powyżej, obecne w matrycy amorficznej jony metali przejściowych, charakteryzują się możliwością przyjmowania różnych stopni utlenienia i różnych otoczeń koordynacyjnych. Dla uzyskiwanego przez nie stopnia utlenienia, a przez to i dla struktury, kluczowa jest równowaga procesów redoks ustalająca się w trakcie wytopu szkła. Zależy ona głównie od stosunku zawartości i rodzaju substratów podlegających topieniu, jak i od składu chemicznego atmosfery (głównie od zdolności utleniającej/redukującej), w której odbywa się grzanie. Ważne



Rysunek 1.2: Schemat przedstawiający przejścia pomiędzy stabilnymi tlenkami manganu w suchym powietrzu ( $p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$ ) w zależności od temperatury [21].



Rysunek 1.3: Wykres równowagi fazowej  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  w atmosferze powietrza ( $p_{\text{O}_2}=0,21$  atm) [22, 23]. Kolor różowy odpowiada występowaniu jonów manganu  $\text{Mn}^{2+}$ , a szare paski - jonów manganu  $\text{Mn}^{3+}$ .

jest, że dla odpowiednio długiego czasu grzania równowaga redoks metalu przejściowego nie zależy od początkowego stopnia utlenienia. Na przykład, przygotowując szkło  $\text{MnO}$ - $\text{SiO}_2$  poprzez topienie w temperaturze  $1400^\circ\text{C}$  można skorzystać z tlenków manganu  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  i  $\text{MnO}_2$ . Zgodnie z wykresami równowagi fazowej Mn - o (rysunek 1.2) [22, 23], w temperaturze powyżej  $940^\circ\text{C}$  stabilny jest wyłącznie mieszany tlenek  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $\text{Mn}_2^{3+}\text{Mn}^{2+}\text{O}_4^{2-}$ ), zatem należy się spodziewać jonów manganu jako jonów  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ . w mieszaninach z innymi tlenkami wykres równowagi mangan - tlen może ulegać silnej zmianie. Muan i in. oraz Robie i in. [22, 23] wykazali, że w temperaturze około  $1100^\circ\text{C}$  w mieszaninie zawierającej powyżej 50 wag%  $\text{SiO}_2$ , mangan przyjmuje głównie drugi stopień utlenienia, podczas gdy przy zawartości 30 wag%  $\text{SiO}_2$  - głównie trzeci (rysunek 1.3).

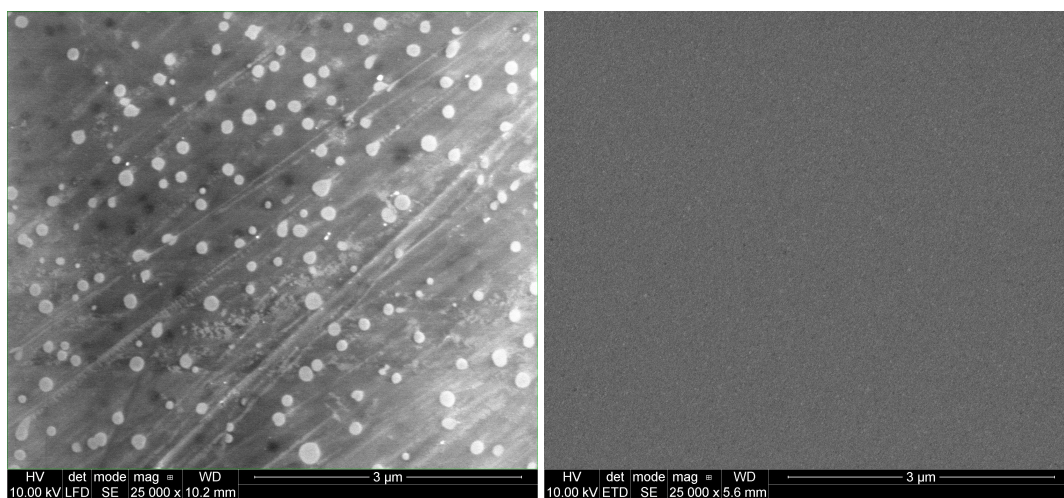
Jedną z metod pozwalającą oszacować tendencję do przyjmowania pewnego stopnia utlenienia w szklach jest zasadowość optyczna ( $B$ ) [24]. Określa się ją jako powinowactwo do donacji kationowi metalu ładunku pochodzącego od najbliższych atomów tlenu [24]. Skala dobrana jest w ten sposób, że im większa wartość  $B$ , tym kationy przejawiają większe powinowactwo do gromadzenia ładunku dodatniego. W przypadku materiałów zawierających jony metali przejściowych, zmiana  $B$  może skutkować przesunięciem ich równowagi pomiędzy różnymi stopniami utlenienia. W przypadku szkieł, gdzie podstawowymi składnikami są  $\text{SiO}_2$  ( $B = 0,48$  [24]) i  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $B = 0,42$ ) [24] można się spodziewać, że dodatek tlenku metalu przejściowego takiego jak  $\text{MnO}$  lub  $\text{FeO}$  ( $B = 1$  [24]) spowoduje wzrost zasadowości optycznej całego materiału, a przez to także przesunięcie równowagi  $\text{M}^{2+} \leftrightarrow \text{M}^{3+}$  w kierunku wyższego stopnia utlenienia. Powyższa reguła znajduje odzwierciedlenie na wykresie przedstawionym na rysunku 1.3, gdzie wraz ze wzrostem zawartości  $\text{SiO}_2$ , zwiększa się udział jonów  $\text{Mn}^{2+}$  w mieszaninie. W związku z powyższym, w celu dokładnego określenia struktury szkła należy określić stopień utlenienia jonów metalu przejściowego, gdyż ten zależy nie tylko od jego składu chemicznego, ale także od temperatury, ciśnienia cząstkowego tlenu w atmosferze oraz zdolności do tworzenia związków kompleksowych w stopie.



## Separacja faz

W szklach na bazie  $P_2O_5$ , albo  $SiO_2$  wykazano, że mangan może wbudowywać się w sieć atomową tylko wówczas, gdy obecny jest dodatek jonów metali alkalicznych [7, 20, 25]. Proces ten jest tłumaczony przez powstawanie otwartych mostków tlenowych  $\equiv Si-O^- O^- Si \equiv$  promowanych przez jony pierwiastków i grupy. Ich obecność zaburza strukturą na tyle znacząco, że łatwiejsze staje się zajęcie przez jony  $Mn^{2+}$  lub  $Mn^{3+}$  pozycji międzywęzłowych. Tymczasem, z badań nad układem  $MnO-SiO_2$  [23, 26] wiadomo, że tlenek manganu i tlenek krzemu mogą tworzyć takie minerały jak  $MnSiO_3$  (rodonit),  $Mn_7SiO_{12}$  (braunit) lub  $Mn_2SiO_4$  (tefroit), a z badań nad układem  $MnO-B_2O_3$  [7, 26, 27] wiadomo o występowaniu struktury  $Mn_3B_2O_6$  (jimboit). Wiadomo także, że w układzie  $MnO-B_2O_3$  możliwe jest otrzymanie jednorodnego szkła o ile zawartość  $B_2O_3$  nie przekroczy 50 mol%, oraz, że tlenki  $SiO_2-B_2O_3$  wykazują wysoką zdolności do mieszania się, o ile zawartość tego drugiego nie przekracza 33 mol% [28].

Znajomość powyższych informacji może stanowić podstawę do wyciągnięcia wniosku, że powinien istnieć obszar w którym możliwe jest otrzymanie jednorodnej struktury składającej się z tlenków manganu, krzemu i boru. W literaturze naukowej brak jednak informacji na temat zdolności szklotwórczej układu  $MnO-SiO_2-B_2O_3$ . Znany jest, natomiast, podobny układ  $ZnO-SiO_2-B_2O_3$ , który stał się przedmiotem badań Hamiltona [19]. Wykazał on, że w obszarze od 50 do 62,5 mol%  $ZnO$  i od 0 do 20 mol%  $SiO_2$  otrzymuje się z powodzeniem szkła o jednorodnej strukturze [19]. Opierając się na wspomnianej pracy, autor niniejszej rozprawy [8, 30] otrzymał optycznie jednorodne szkła o składzie chemicznym  $40MnO-40SiO_2-20B_2O_3$ ,  $50MnO-30SiO_2-20B_2O_3$ ,  $60MnO-20SiO_2-20B_2O_3$  (w skrócie MM.SS.BB, gdzie wartości podane w procentach molowych odpowiadają kolejno stężeniu procentowemu MM - tlenku manganu, SS - tlenku krzemu, a BB - tlenku boru). Analiza ich struktury wykazała obecność dwóch odseparowanych faz wewnątrz materiału co pokazano na rysunku 1.4 [8, 30]. Jednakże, badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy (których wyniki cząstkowe zaprezentowano w [29]), gdzie tygle porcelanowe zastąpiono tyglami platynowymi, w szkło o nominalnym składzie 60.20.20 takiej separacji nie dostrzeżono (rysunek 1.4), co wykazało wpływ przedostających się z tygla porcelanowego śladowych



(a) Szkło topione w tyglu porcelanowym.

(b) Szkło topione w tyglu platynowym.

Rysunek 1.4: Zdjęcia wykonane mikroskopem elektronowym przełomu próbek szkła 60.20.20 otrzymanego poprzez wytop w tyglu porcelanowym (a) i platynowym (b) [8, 29].

ilości zanieczyszczeń na mikrostrukturę szkła.

### 1.3 Przewodność szkieł zawierających tlenki metali przejściowych

Amorficzne materiały tlenkowe zawierające jony metali przejściowych wykazują pewne wspólne i szczególne właściwości elektryczne. Poniżej opisano główne z nich.

**Wykładnicza zależność oporu od temperatury**, wynikająca z ruchu nośników ładunku pomiędzy stanami zlokalizowanymi [11, 31, 32]. Ze względu na występowanie w szkłe zlokalizowanych w przestrzeni stanów o energii leżącej w przerwie ruchliwościowej, może dochodzić pomiędzy nimi do przeskoku ładunku. Taki przeskok jest możliwy o ile energia nośnika ładunku związanego z jednym takim stanem będzie porównywalna z wysokością bariery oddzielającej go od sąsiedniego położenia. Energia potrzebna do przeskoku nośnika ładunku zwykle dostarczana jest przez drgania fononowe, w efekcie czego obserwuje się wykładniczą zależność od temperatury.

W niektórych przypadkach występowanie wykładniczej zależności oporu od temperatury związane jest z występowaniem ruchliwościowej przerwy energetycznej pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa [32] podobnej do tej występującej w półprzewodnikach krystalicznych. Podobieństwo struktury pasmowej materiałów amorficznych i krystalicznych wynika z faktu, że zależna jest ona głównie od uporządkowania bliskiego zasięgu, a to w szklach jest bardzo podobne do obserwowanego w kryształach.

**Potęgową zależność przewodności od częstotliwości** charakteryzująca się występowaniem zależności dającej się opisać równaniem [33]

$$\sigma \approx \sigma_{dc} + A\omega^s, \quad (1.1)$$

gdzie  $\sigma$  odpowiada przewodności,  $\omega$  częstości oddziałującego na materiał pola elektrycznego,  $\sigma_{dc}$  przewodności stałoprądowej, a  $A$  pewnej stałej. Wykładnik  $s$  przyjmuje zwykle wartości od 0 do 1 oraz jest zwykle zależny od temperatury i częstości (dla niskich temperatur i wysokich częstotliwości  $s \rightarrow 1$ ) [33, 34]. W niskich częstościach, trend taki może nie być obserwowany, czemu odpowiada sytuacja gdy  $\sigma_{dc} > A\omega^s$ .

**Zależność przewodności elektrycznej od właściwości utleniających atmosfery** w trakcie wytopu (lub wygrzewania). Wynika to z faktu, że wraz ze zmianą stopnia utlenienia jonu metalu przejściowego, ulec zmianie musi także struktura materiału w celu zneutralizowania zmiany ładunku sieci na przykład poprzez wbudowanie/uwolnienie jonu  $O^{2-}$  [19, 31]. z drugiej strony, występowanie obok siebie jonów na dwóch różnych stopniach utlenienia może umożliwiać elektronom przeskoki pomiędzy nimi, w ten sposób dając wkład w obserwowaną przewodność. W takiej sytuacji, przewodność będzie tym większa, im więcej takich sąsiadujących par się utworzy [11, 35].

**Zależność przewodności oraz jej energii aktywacji od koncentracji jonów metalu przejściowego [JMP]** wynikająca ze zmian strukturalnych szkła takich jak zmiana średniego stopnia utlenienia JMP, zmiana odległości pomiędzy stanami zlokalizowanymi związanymi z JMP, oraz zmiana uporządkowania bliskiego zasięgu JMP (na przykład tworzenie klastrów) [11, 36, 37].

**Zależność energii aktywacji od szybkości chłodzenia szkła** wynikająca z faktu, że im wolniej chłodzona jest ciecz, tym sieć atomowa otrzymanego szkła charakteryzuje się większym uporządkowaniem [38]. Natomiast, większe nieporządkowanie skutkuje większą niejednorodnością stanów zlokalizowanych, pomiędzy którymi dochodzi do przeskoku nośnika ładunku oraz większą energią aktywacji jego przeskoku.

Wiele pracy poświęcono opracowaniu spójnego opisu wyjaśniającego równocześnie obecność wszystkich tych właściwości, czego efektem było powstanie kilkunastu modeli fizycznych ruchu nośnika ładunku poprzez szkło zawierające jony metali przejściowych. Częścią wspólną wszystkich modeli jest założenie, że transport ładunku odbywa się poprzez ruch nośników ładunku pomiędzy zlokalizowanymi w przestrzeni dostępnymi położeniami oddzielenymi od siebie pewną barierą potencjału  $W$ . Znaczący krok w zrozumieniu powyższych właściwości poczynili Mott i Austin [11, 12], którzy zaproponowali w oparciu o pracę Lanadau'a [39] przeskoczek nośników ładunku pomiędzy stanami z towarzyszącym temu wędrującym odkształceniem sieci, co przyjęło się nazywać w literaturze polaronem. Model przeskoku (hoppingu) polaronów był przedmiotem wielu rozważań. Na przykład Schnakenberg [40] zaproponował opis zmian energii aktywacji jako konsekwencji rozkładu Boltzmanna widma fononowego, podczas gdy Long [41] zaproponował rozszerzenie modelu o wpływ znajdujących się w sąsiedztwie polaronów na dzielącą je energię aktywacji.

Wśród modeli proponujących wyjaśnienie wymienionych wyżej właściwości znalazły się również ogólne, które nie uwzględniały mikroskopowych podstaw transportu ładunku, ale skupiały się na opisie występowania zestawu cech, takich jak skończona bariera energii przeskoku nośnika pomiędzy dostępnymi położeniami, rozkład barier energii aktywacji  $\Delta E$  ruchu, oraz zmiennej odległości pomiędzy kolejnymi dostępnymi stanami. Do takich modeli należą między innymi model losowych stanów zlokalizowanych (*ang. Random Site Energy - RSE*) [31, 34], model zależnej bariery przeskoku (*ang. Correlated Barrier Hopping - CBH*) [36, 37], oraz model klastrowy Hunta [42–44]. Pierwszy prowadzi do rozwiązania szczególnego problemu, jakim jest zmiana pozornej energii aktywacji transportu ładunku wraz z temperaturą, drugi - powiązania właściwości optycznych z elektrycznymi, określenia lokalnej przenikalności elektrycznej i promienia perkolacji transportu nośnika ładunku, zaś trzeci - powiązania obserwowanej przewodności elektrycznej w funkcji częstotliwości z wymiarowością ścieżki perkolacji transportu ładunku elektrycznego. Po szczególne modele dokładniej zostały omówione w dalszej części pracy (rozdział 5.4).

Właściwości elektryczne szkieł tlenkowych są wrażliwe na zmiany struktury, składu chemicznego, temperatury, a nawet właściwości utleniających atmosfery. Dzięki tej wrażliwości, na podstawie zmian właściwości elektrycznych można wykryć zachodzenie różnorodnych procesów. Przykładem takich procesów może być utlenianie się warstwy powierzchniowej, przedostanie się do badanego materiału śladowych ilości zanieczyszczeń, pojawienie się małych dobrze przewodzących wydzieleni w matrycy, lub wzrost ziaren materiałów polikrystalicznych. Z drugiej strony, zależność właściwości elektrycznych od różnorodnych czynników powoduje, że przed przystąpieniem do analizy nieznanego materiału należy szczególnie zwrócić uwagę te mogące wpływać na jego właściwości elektryczne.

Spośród szkieł zawierających tlenki metali przejściowych na dwóch stopniach utlenienia najlepiej zbadane są takie zawierające wanad ( $V^{4+}, V^{5+}$ ), żelazo ( $Fe^{2+}, Fe^{3+}$ ), miedź ( $Cu^{+}, Cu^{2+}$ ), lub molibden ( $Mo^{5+}, Mo^{6+}$ ) [18, 45]. Typowa energia aktywacji w szklach zawierających

wymienione jony metali przejściowych mieści się w przedziale od 0,3 eV do 0,7 eV [18]. Wyższą energię aktywacji, przekraczającą nawet 1 eV obserwuje się w szklach zawierających jony manganu ( $Mn^{2+}, Mn^{3+}$ ), kobaltu ( $Co^{2+}, Co^{3+}$ ) i niklu ( $Ni^{2+}, Ni^{3+}$ ) [8, 46], jednak w przeciwieństwie do poprzednich nie były tak dokładnie badane.

## Rozdział 2

# Fizyczne podstawy zastosowanych metod pomiarowych

W celu scharakteryzowania struktury oraz właściwości elektrycznych badanych materiałów, przeprowadzono szereg pomiarów mających na celu określenie właściwości elektrycznych, cieplnych i optycznych, a także struktury. Poniżej znajduje się opis podstaw fizycznych stojących za konkretnymi technikami badawczymi wykorzystanymi w niniejszej pracy. Wyszczególniono spektroskopię impedancyjną, pomiary dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopię absorpcyjną w zakresie światła widzialnego i nadfioletu, spektroskopię fotoluminescencyjną w zakresie światła widzialnego oraz skaningową kalorymetrię różnicową, termograwimetrię, a także skaningową mikroskopię elektronową.

### 2.1 Spektroskopia impedancyjna

Pomiar elektrycznej odpowiedzi badanego materiału na pobudzenie małym sygnałem elektrycznym w szerokim pasmie częstości nazywa się zwykle spektroskopią impedancyjną (choć nazywana jest także spektroskopią dielektryczną, nawet w przypadku materiałów dobrze przewodzących) [47, 48]. Na podstawie analizy wyników otrzymanych tą techniką można uzyskać informacje na temat fizykochemicznych właściwości badanego materiału. Spektroskopia impedancyjna polega na przyłożeniu do powierzchni próbki sinusoidalnie zmiennego napięcia, a następnie pomiarze zmiennego prądu płynącego przez przyłożone kontakty. Mierząc stosunek napięcia do natężenia prądu w próbce oraz ich względne przesunięcie fazowe otrzymuje się zespoloną impedancję  $Z^* = V^* / I^*$  badanej próbki.

Mikroskopowo, odpowiedź próbki na wymuszanie przepływu prądu przez zewnętrzne pole elektryczne może pochodzić od kilku jednocześnie występujących w materiale procesów polaryzacji i przewodnictwa. Dzięki możliwości odseparowania wpływu poszczególnych procesów na całkowitą odpowiedź elektryczną materiału, spektroskopię impedancyjną można pośrednio wykorzystać do charakterystyki różnorodnych materiałów pod kątem ich przewodności elektrycznej, określenia mechanizmu przewodnictwa elektrycznego czy relaksacji dielektrycznej, ale także do oceny niektórych parametrów mikrostruktury lub powierzchniowych procesów chemicznych [47, 48].

## 2.1.1 Podstawowe pojęcia

Umieszczenie materiału dielektrycznego w sinusoidalnie zmiennym polu elektrycznym o natężeniu  $\vec{E}$  i częstotliwości  $\omega$  skutkuje przemieszczaniem się występujących w nim ładunków elektrycznych. W efekcie tego ruchu, pole elektryczne  $\vec{E}_{weew}$  obserwowane wewnątrz materiału różni się od pola zewnętrznego. Miarą oddziaływania przyłożonego pola elektrycznego na ruch ładunków wewnątrz materiału jest przenikalność elektryczna ( $\epsilon^*$ ), którą definiuje się jako:

$$\epsilon_0 \vec{E}_{weew} = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) \vec{E}(\omega). \quad (2.1)$$

W powyższym równaniu  $\epsilon^*(\omega)$  opisuje elektryczne właściwości materiału, podczas gdy  $\epsilon_0$  jest stałą nazywaną przenikalnością elektryczną próżni [49].

W przypadku, gdy zewnętrzne pole elektryczne jest sinusoidalnie zmienne, wygodnie jest przedstawiać przenikalność elektryczną ( $\epsilon^*(\omega)$ ) w postaci wielkości zespolonej

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega), \quad (2.2)$$

gdzie  $j$  oznacza jednostkę urojona, część rzeczywista przenikalności ( $\epsilon'(\omega)$ ) jest miarą zgodnej w fazie polaryzacji dielektryka, a część zespolona ( $\epsilon''(\omega)$ ) - polaryzacji przesuniętej w fazie o  $90^\circ$  [49]. Część urojona określana jest także często mianem „strat dielektrycznych”. Przesunięcie fazowe wewnętrznego pola elektrycznego o kąt  $\delta$  względem natężenia pola zewnętrznego odpowiada stosunkowi urojonej do rzeczywistej części przenikalności elektrycznej, wyrażonej przez tangens tego kąta równy

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}, \quad (2.3)$$

który jest zależny od częstotliwości. Wykorzystywany jest on do opisu strat w materiale zamiennie z  $\epsilon''$ , a szczególnie często w elektronice i elektrotechnice.

Inną wielkością opisującą polaryzację elektryczną materiałów jest podatność elektryczna ( $\chi^*(\omega)$ ), a jej związek z przenikalnością elektryczną odpowiada równanie

$$\epsilon^*(\omega) = 1 + \chi^*(\omega). \quad (2.4)$$

Podatność elektryczna opisuje związek wektora polaryzacji (także nazywanego w skrócie polaryzacją) z natężeniem zewnętrznego pola elektrycznego poprzez

$$\vec{P}(\omega) = \chi^*(\omega) \epsilon_0 \vec{E}(\omega). \quad (2.5)$$

Mikroskopowo, polaryzacja ( $\vec{P}$ ) odpowiada sumie wszystkich  $n$  momentów dipolowych o wartości  $\vec{\mu}_i$  cząsteczek materiału przypadających na jednostkę  $V$  jego objętości,

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i. \quad (2.6)$$

Wprowadzając średni moment dipolowy  $\langle \vec{\mu} \rangle$ , powyższy wzór można uprościć do zależności  $\vec{P} = n \langle \vec{\mu} \rangle / V$ , przy czym można założyć, że  $\langle \vec{\mu} \rangle$  staje się proporcjonalne do lokalnego pola elektrycznego  $E_l$  oddziałującego na cząsteczkę  $\langle \vec{\mu} \rangle = \alpha \vec{E}_l$ . Współczynnik proporcjonalności momentu dipolowego od lokalnego pola elektrycznego nazywany jest polaryzowalnością atomu lub cząsteczki. Natężenie lokalnego pola elektrycznego  $\vec{E}_l$  różni się od zewnętrznego, co wynika z faktu, że otoczenie pojedynczej cząsteczki także podlega polaryzacji [49].



Polaryzacja materiałów może zachodzić poprzez kilku mechanizmów rezonansowych (takich jak polaryzacja elektronowa, jonowa, atomowa (cząsteczkowa)) oraz nierezonansowych (takich jak polaryzacja dipolowa (orientacyjna) i poprzez gromadzenie się ładunku przestrzennego na granicach fazowych) [49].

Polaryzacja elektronowa jest procesem rezonansowym, a obserwowana jest jako rezultat przesunięcia się, pod wpływem lokalnego pola elektrycznego, ujemnie naładowanych chmur elektronowych względem dodatnich jąder. Występuje ona we wszystkich materiałach i jest procesem bardzo szybkim, a efekty z nią związane są obserwowane do częstotliwości odpowiadających ultrafioletowi [49].

Polaryzacja atomowa (inaczej cząsteczkowa lub molekularna) jest wynikiem przesuwania się względem siebie atomów na których skoncentrowane są różne ładunki. Dotyczy atomów tworzących spolaryzowane wiązania kowalencyjne. Jest ona znacznie wolniejsza od polaryzacji elektronowej, a jej efekty są obserwowane do częstotliwości odpowiadających podczerwieni [49].

Polaryzacja jonowa jest wynikiem przesuwania się względem siebie jonów posiadających przeciwne ładunki. Jest wolniejsza od polaryzacji atomowej, ale jej efekty, podobnie do poprzedniej, są obserwowane do częstotliwości odpowiadających podczerwieni [49].

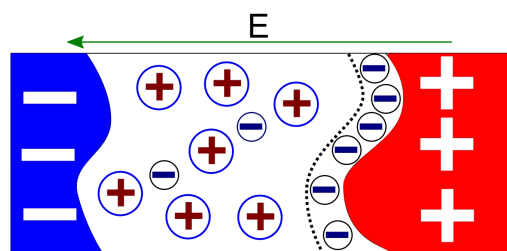
Polaryzacja orientacyjna, nazywana również dipolową, występuje tylko w dielektrykach polarnych, czyli takich, których cząsteczki posiadają trwałe momenty dipolowe. W przypadku braku zewnętrznego pola, są one zorientowane losowo w taki sposób, że wypadkowa polaryzacja takiego materiału jest zerowa. Dopiero w zewnętrznym polu elektrycznym na cząsteczki o pewnym momencie dipolowym działa moment siły ustawiający dipole zgodnie z kierunkiem działania pola. W przeciwieństwie do polaryzacji atomowej i elektronowej, polaryzacja orientacyjna jest silnie zależna od temperatury zgodnie z równaniem 2.7,

$$\vec{P}_o = \alpha_o \vec{E} = \frac{p_o^2}{3k_B T} \vec{E} \quad (2.7)$$

(gdzie  $k_B$  oznacza stałą Boltzmanna,  $T$  - temperaturę, a  $p_o$  - moment dipolowy pojedynczej cząsteczki) co wynika z faktu, że uporządkowaniu dipoli przeciwdziałają drgania termiczne. Efekty tej polaryzacji obserwowane są w częstotliwościach odpowiadających zwykle falom radiowym i mikrofalom [49].

Polaryzacja ładunkiem przestrzennym (nazywana także polaryzacją międzyfazową) występuje w materiałach, w których obserwuje się obszary mikro- lub makroskopowe o różniącej się swobodzie przepływu ładunku elektrycznego. Występowanie obok siebie takich obszarów powoduje, że na skutek przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego na ich granicy gromadzić się będzie pewna ilość nośników ładunku tworzących cienką warstwę. Takie zjawisko może być obserwowane w materiałach, w których występują przewodzące granule rozmieszczone w izolującej osnowie, pęknięcia ograniczające pewne obszary, słabo przewodzące granice pomiędzy ziarnami materiałów polikrystalicznych lub blokujące warstwy na powierzchni materiału. Jest to proces najwolniejszy z wymienionych, częstotliwością odpowiadający długim falom radiowym aż do ułamków herców. Podobnie do polaryzacji orientacyjnej nie wykazuje charakteru rezonansowego [48–50].

Najprostszym przykładem polaryzacji ładunkiem przestrzennym jest polaryzacja elektrodowa. Aby mogło do niej dojść, elektroda musi mieć charakter blokujący (lub częściowo blokujący) wobec występującego nośnika ładunku. Przykład takiej sytuacji zaprezentowano na rysunku 2.1. Głównym nośnikiem ładunku są tu jony ujemne cechujące się wysoką ruchliwością. Gdy do takiego układu przyłożone zostanie zewnętrzne pole elektryczne, ruchliwe jony zaczną migro-



Zgromadzony ładunek

Rysunek 2.1: Schemat ilustrujący mechanizm polaryzacji elektrodowej: ruchliwe ujemnie nośniki ładunku przemieszczają się przeciwnie do wektora zewnętrznego pola elektrycznego aż dotrą do granicy na której są blokowane. W efekcie obserwowane jest gromadzenie się ładunku elektrycznego na granicy faz.

wać w kierunku dodatnio naładowanej elektrody. Ponieważ jednak nie będą mogły przekroczyć granicy materiału, gromadzić się będą na jego skraju powodując lokalne zagęszczenie ładunku ujemnego. W następstwie, powoduje to zmniejszenie przyciągania elektronów do elektrody przylegającej do ujemnie naładowanego końca materiału oraz zwiększone przyciągania elektronów do elektrody przylegającej do dodatnio naładowanego końca materiału. W efekcie, obserwowane jest powstanie warstwy o zwiększonej gęstości ładunku, którą ze względu na swoją strukturę nazywa się warstwą podwójną. Efektem jej obecności jest zwiększanie się pojemności elektrycznej tak spolaryzowanego układu [47, 48].

Innym przykładem polaryzacji ładunkiem przestrzennym, może być międzyfazowa polaryzacja Maxwella-Wagnera. Zwykle obserwowana jest w materiałach polikrystalicznych oraz dwufazowych (lub więcej) materiałach amorficznych i zachodzi na wewnętrznych granicach dielektryka pomiędzy fazami lub ziarnami, które charakteryzują się różnymi wartościami przewodności. Polaryzacja Maxwella-Wagnera opisuje separację ładunków na niewielkiej odległości (rzędu odległości międzyatomowych), a obserwowana na skutek takiej polaryzacji wartość przenikalności elektrycznej może być nawet o kilka rzędów wielkości większa od tej związanej z polaryzacją elektronową, atomową lub jonową [47, 48].

Rozważając dielektryk w którym występuje polaryzacja orientacyjna, jonowa oraz elektronowa, można dojść do wniosku, że w typowym zakresie częstotliwości pomiarów impedancyjnych ( $10^0 \div 10^7$  Hz) wkład do całkowitej przenikalności elektrycznej pochodzący od polaryzacji elektronowej i jonowej będzie stały (to jest niezależna od częstotliwości). Inaczej sprawa może się mieć z polaryzacją dipolową ( $\vec{P}_d = \alpha_d \vec{E}$ ). Ta w wyższych częstotliwościach jeszcze nie jest obserwowalna (pole zmienia się zbyt szybko i dipol nie nadąża się reorientować za polem) i jej wkład można przyrównać do zera, natomiast w niskich częstotliwościach osiąga swoje maksimum (pole elektryczne zmienia się wolniej niż potrzeba aby dipol ustawił się zgodnie z nim).

Jeśli w dielektryku występuje relaksacja orientacyjna i na odpowiednio długo umieścimy go w polu elektrycznym, to po pewnym czasie występujące w nim dipole osiągną stan równowagi pomiędzy orientacją zgodną z kierunkiem pola elektrycznego a rozpraszaniem na skutek drgań termicznych. Jeśli wówczas, zewnętrzne pole elektryczne zostanie nagle wyłączone, to polaryzacja dielektryka osiągnie wartość zera nie od razu, ale dopiero po skończonym czasie. Podobnie, jeśli materiał znajduje się poza polem elektrycznym i nagle zostanie w nim umieszczony, to nasycenie jego polaryzacji zostanie osiągnięte w podobnym skończonym czasie. Opisane zjawisko nosi nazwę relaksacji dielektrycznej, a charakterystyczny dla niej czas - czasem



relaksacji [47–49].

Ze względu na swoją szybkość, we wspomnianym doświadczalnym zakresie częstotliwości polaryzacje jonowa i elektronowa mogą być traktowane jako natychmiastowe ( $P_\infty$ ). W oparciu o nie można zdefiniować wysokoczęstotliwościową przenikalność elektryczną  $\epsilon_\infty$  jako

$$\epsilon_\infty - 1 = \frac{P_\infty}{\epsilon_0 E}. \quad (2.8)$$

Z drugiej strony, polaryzacja nie może wrastać w nieskończoność wraz ze spadkiem częstotliwości pomiaru, lecz w końcu osiąga pewną wartość stałą. Niskoczęstotliwościową (inaczej statyczną) granicę przenikalności można zdefiniować jako

$$\epsilon_s - 1 = \frac{\vec{P}_s}{\epsilon_0 \vec{E}}. \quad (2.9)$$

Dostrzegając powyższe związki, Clausius i Mossotti doprowadzili do powiązania przenikalności elektrycznej z polaryzowalnością molekuł występujących w badanym materiale o postaci:

$$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} = \frac{N\alpha'}{3\epsilon_0}, \quad (2.10)$$

gdzie  $\alpha'$  jest polaryzowalnością, a  $N$  jest liczbą cząsteczek przypadających na jednostkę objętości [49]. Równanie to, dobrze opisuje wzajemną zależność polaryzowalności od przenikalności dla gazów w niskich ciśnieniach, gdzie polaryzacja pojedynczej molekuly nie wpływa znacząco na orientację sąsiedniej. Gdy  $\epsilon' \approx 1$  równanie 2.10 można uprościć do postaci

$$\epsilon' = 1 + \frac{N\alpha'}{\epsilon_0}. \quad (2.11)$$

Biorąc pod uwagę, że w niskim zakresie częstotliwości trzy rodzaje polaryzowalności (elektronowej  $\alpha_e$ , jonowej  $\alpha_i$  oraz orientacyjnej  $\alpha_o$ ) dają swój wkład w całkowitą polaryzowalność równanie 2.11 należałoby przedstawić w postaci

$$\epsilon'_s = 1 + \frac{N}{\epsilon_0}(\alpha'_e + \alpha'_i + \alpha'_o), \quad (2.12)$$

podczas gdy dla wyższych częstotliwości, człon związany z  $\alpha'_o$  zanika. Wówczas na podstawie zmiany przenikalności pomiędzy  $\epsilon'_s$  a  $\epsilon'_\infty$  i wykorzystując równania 2.7 i 2.12 można oszacować moment dipolowy  $\vec{p}_o$  pojedynczych dipoli (cząsteczek) podlegających polaryzowaniu orientacyjnemu korzystając z równania

$$\Delta\epsilon \equiv \epsilon'_s - \epsilon'_\infty = \frac{N}{\epsilon_0} \frac{p_o^2}{3k_B T}, \quad (2.13)$$

gdzie  $T$  oznacza temperaturę, a  $k_B$  stałą Boltzmanna.

### 2.1.2 Relaksacja Debye'a

Jak wspomniano wyżej, od momentu przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego do pewnego materiału, dipole znajdujące się w nim porządkują się w skończonym czasie. Obserwowana szybkość zmian polaryzacji dielektryka jest zależna od jej obecnej wartości, co można zapisać w postaci równania różniczkowego

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P_s - P_o - P_d}{\tau_D}. \quad (2.14)$$

Rozwiązanie tego równania określa zależność polaryzacji w funkcji czasu w postaci [47–49]:

$$P_d(\tau) = (P_s - P_o) \exp\left[-\frac{\tau}{\tau_D}\right]. \quad (2.15)$$

Tak więc konsekwencją założonego zaniku polaryzacji zgodnie z równaniem 2.14 jest wykładnicza zależność opisująca zmianę polaryzacji w przypadku zmiany zewnętrznego pola elektrycznego.

Wartości  $\epsilon_s$  oraz  $\epsilon_\infty$  w domenie częstości można związać z odpowiednimi wielkościami  $P_s$  i  $P_o$  korzystając z równań 2.8 i 2.9, co prowadzi do postaci

$$(\epsilon_\infty - 1)\epsilon_0 \vec{E} = \vec{P}_o \quad \omega \rightarrow \infty \quad (2.16)$$

$$(\epsilon_s - 1)\epsilon_0 \vec{E} = \vec{P}_s \quad \omega \rightarrow 0, \quad (2.17)$$

gdzie zewnętrzne pole elektryczne  $E$  zależne jest od czasu jak

$$E = E_0 \exp(j\omega t). \quad (2.18)$$

Szybkość zmian polaryzacji dipolowej określa równanie 2.14, które po podstawieniu  $P_o$  i  $P_s$  można przekształcić do postaci

$$\frac{dP_d}{dt} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\tau} \epsilon_0 E - \frac{P_d}{\tau}. \quad (2.19)$$

Zakładając rozwiązanie tego równania w postaci

$$P_d = C \exp(j\omega t), \quad (2.20)$$

i znajdując stałą całkowania poprzez wstawienie tego równania do poprzedniego (równanie 2.19), ostatecznie otrzymuje się równanie wiążące polaryzację dielektryczną z przenikalnością elektryczną materiału oraz częstością zewnętrznego pola elektrycznego

$$P_d = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \epsilon_0 E. \quad (2.21)$$

Ponieważ, jak wynika z równania 2.21,  $P_d/E$  jest wielkością zespoloną, to polaryzacja dipolowa  $P_d$  jest przesunięta w fazie w stosunku do pola elektrycznego  $E$ . Wynika z tego, że całkowita polaryzacja  $P$  jest również wielkością zespoloną, gdyż

$$P^* = P' - jP'' = P_o + P_d = (\epsilon_\infty - 1)\epsilon_0 E + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \epsilon_0 E, \quad (2.22)$$

a co w przełożeniu na zespoloną wartość przenikalności elektrycznej prowadzi do równania

$$\epsilon^* = 1 + \frac{P' - jP''}{\epsilon_0 E} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\tau_D/\tau}, \quad (2.23)$$

lub

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega/\omega_D}, \quad (2.24)$$

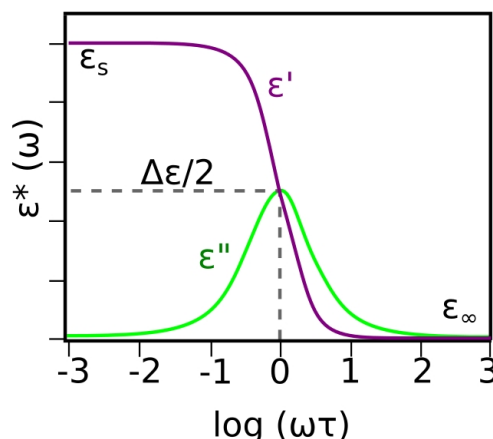
gdzie  $\tau_D$  to czas relaksacji obserwowanego procesu. Rozdzielając równanie na część rzeczywistą i urojoną, otrzymuje się równania znane jako równania Debye'a:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad (2.25)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)(\omega\tau_D)}{1 + (\omega\tau_D)^2}, \quad (2.26)$$

gdzie różnicę  $(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)$  zapisuje się niekiedy w postaci  $\Delta\epsilon$  nazywaną „siłą relaksacji”.

Na rysunku 2.2 przedstawiono zmiany części rzeczywistej i urojonej przenikalności elektrycznej zmieniające się zgodnie z równaniami Debye'a w funkcji znormalizowanego logarytmu częstości. Wartość  $\epsilon'(\omega)$  spada ze wzrostem częstości o wartość  $\Delta\epsilon' = \epsilon'_s - \epsilon'_\infty$ , a równocześnie funkcja  $\epsilon''(\omega)$  wykazuje charakterystyczne maksimum o wartości  $\epsilon''_{max} = \Delta\epsilon'/2$  dla częstości w której  $\epsilon' = \Delta\epsilon'/2$ . Częstość tę nazywa się częstością relaksacji Debye'a odpowiadającą  $\omega_D = 1/\tau_D$ .



Rysunek 2.2: Poglądowy wykres zmian przenikalności elektrycznej w funkcji znormalizowanego logarytmu częstotliwości obserwowany w ośrodkach wykazujących relaksację Debye'a.

### 2.1.3 Rozkład czasów relaksacji

W rzeczywistych układach idealnie sprecyzowany czas relaksacji nie występuje, czego efektem jest obserwowanie odstępstw od modelu relaksacji Debye'a. Zmiana rozkładu czasu relaksacji powoduje istotną zmianę przebiegu krzywych  $\epsilon'(\omega)$  i  $\epsilon''(\omega)$ , co widoczne jest jako rozszerzenie szerokości połowkowej obserwowanego maksimum funkcji  $\epsilon''(\omega)$  i zaburzenie symetryczności jej zboczy [34, 51, 52].

W ogólności rozkład czasu relaksacji można opisać przez funkcję  $G(\tau)$ , a następnie podać ją normalizacji poprzez scałkowanie jej jako funkcji czasu

$$\int_0^{\infty} G(\tau) d\tau = 1. \quad (2.27)$$

Wówczas równanie 2.23 można sprowadzić do postaci

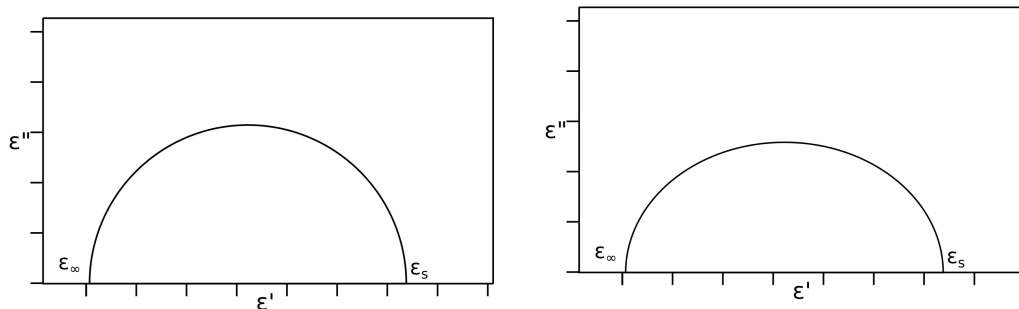
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \int \frac{\Delta\epsilon G(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau, \quad (2.28)$$

gdzie  $G(\tau)d\tau$  odpowiada ułamkowi dipoli biorących udział w danym procesie relaksacyjnym charakteryzujących się czasem relaksacji leżącym w przedziale od  $\tau$  do  $\tau + d\tau$ , a zmiana przenikalności elektrycznej o  $\Delta\epsilon$  [47, 48] jest efektem polaryzacji wszystkich dipoli związanych z danym procesem.

#### Rozkład Cole - Cole

Jedną z najczęściej używanych funkcji odwzorowującą właściwości elektryczne układu wynikające z pewnego rozkładu czasu relaksacji zaproponowali Cole i Cole [53]. Odpowiada ona symetrycznemu rozkładowi funkcji  $G(\tau)$  wokół określonego czasu relaksacji  $\tau_0$ . W wielu przypadkach funkcja Cole'a i Cole'a jest wystarczająca, by odwzorować rozbieżność pomiędzy obserwowanymi kształtami przebiegów funkcji  $\epsilon'(\omega)$  i  $\epsilon''(\omega)$ , a idealnymi przebiegami Debye'a. Zgodnie z równaniem Cole'a i Cole'a przenikalność elektryczną można opisać wzorem:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (2.29)$$



Rysunek 2.3: Poglądowe wykresy zależności strat elektrycznych od przenikalności elektrycznej nazywane wykresami Cole'a-Cole'a odwzorowujące równanie 2.29 dla  $\alpha = 0$  (po lewej) oraz  $\alpha > 0$  (po prawej).

gdzie wykładnik  $\alpha$  zawiera się w przedziale  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Gdy osiągnie on wartość  $\alpha = 0$ , relacja staje się tożsama z równaniem Debye'a i odpowiada sytuacji, gdy czas relaksacji jest jeden i dobrze zdefiniowany. Osiągnięcie przez parametr  $\alpha$  wartości  $\alpha = 1$  odpowiada niefizycznej sytuacji, gdy czas relaksacji podlega równomiernemu rozkładowi w granicach od  $\tau = 0$  do  $\tau = \infty$ . Obecność skończonego rozkładu czasów relaksacji powoduje, że maksimum krzywej  $\epsilon''(\omega)$  staje się niższe i szersze niż dla relaksacji Debye'a.

Cole i Cole [53] zaproponowali, by przedstawić zależność zespolonej przenikalności elektrycznej jako funkcji  $\epsilon''$  od  $\epsilon'$ . Równanie opisujące zależność  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  sprowadza się wówczas do postaci

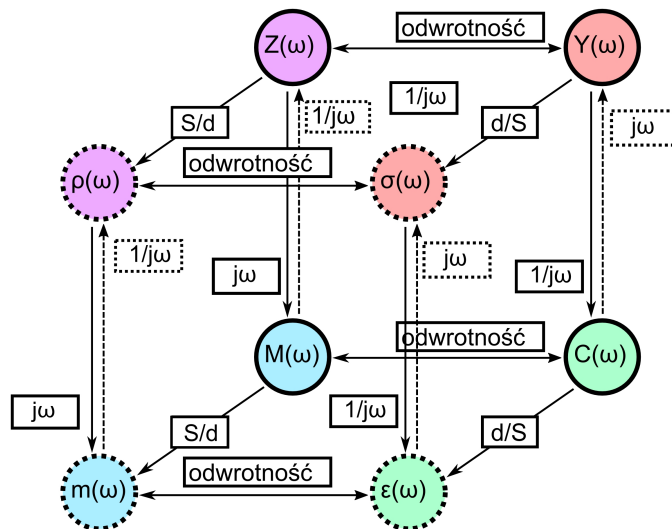
$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + \left(\epsilon'' + \frac{\Delta\epsilon}{2} \tan\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)\right)^2 = \left(\frac{\Delta\epsilon}{2 \cos(\pi\alpha/2)}\right)^2. \quad (2.30)$$

Tak zapisane równanie w układzie współrzędnych  $\epsilon''$  od  $\epsilon'$  odwzorowuje okrąg o promieniu  $\left(\frac{\Delta\epsilon}{2 \cos(\pi\alpha/2)}\right)$  i środku w punkcie  $\left[\left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right), \left(-\frac{\Delta\epsilon}{2} \tan\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)\right)\right]$ . Jak widać z równania 2.30, położenie punktu środkowego na osi  $OY$  silnie zależy od współczynnika  $\alpha$  i jest tym niższe, im posiada on większą wartość.

Poza wspomnianymi, w literaturze używane są także modele rozkładu czasów relaksacji Cole'a - Davidsona [47, 48], Havriliaka i Negamiego [51], oraz Williamsa i Wattsa (ten ostatni otrzymany jako rozszerzenie rozważań Kohlrauscha) [54]. Wszystkie one mają pochodzenie empiryczne, a ich wyprowadzenie wychodząc z założeń teoretycznych wciąż stanowi wyzwanie. Ze względu niewykorzystania ich w niniejszej pracy, nie będą one jednak szerzej omawiane.

## 2.1.4 Reprezentacja danych impedancyjnych

Makroskopową odpowiedź materiału na pobudzenie sinusoidalnie zmiennym zewnętrznym polem elektrycznym można zaprezentować na kilka równoważnych sobie sposobów. Poza przytoczoną już zespoloną przenikalnością elektryczną  $\epsilon^*$ , dane zebrane w trakcie pomiarów można przedstawić jako zespoloną impedancję  $Z^*$ , admitancję  $Y^*$ , pojemność  $C^*$ , moduł dielektryczny  $M^*$  lub właściwy moduł dielektryczny  $m^*$  oraz w postaci przewodności właściwej  $\sigma^*$  i rezystancji właściwej  $\rho^*$ . Zależności pomiędzy tymi wielkościami schematycznie zobrazowano na rysunku 2.4, gdzie  $\omega = 2\pi f$  odpowiada częstotliwości pola elektrycznego, a  $f$  jego częstotliwości. Wielkości  $Z^*$ ,  $Y^*$ ,  $C^*$  i  $M^*$  odpowiadają właściwościom badanej próbki i są zależne od jej rozmiarów, w przeciwieństwie do parametrów  $\rho^*$ ,  $\sigma^*$ ,  $\epsilon^*$  i  $m^*$  odpowiadających właściwościom materiału. Za przykład przejścia pomiędzy funkcjami może posłużyć relacja pomiędzy zespoloną



Rysunek 2.4: Schemat przedstawiający zależności występujące pomiędzy wielkościami opisującymi dynamiczne właściwości elektryczne mierzonego układu w dziedzinie częstości [48].

impedancją a zespoloną przenikalnością elektryczną, która wyraża się przez równanie

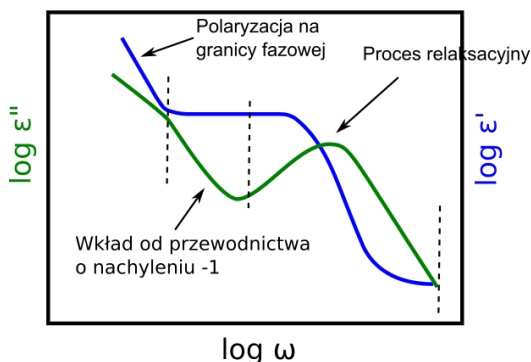
$$Z^* = Z' - jZ'' = 1/(j\omega C_0 \epsilon^*), \quad (2.31)$$

gdzie  $C_0 = \epsilon_0 S/d$  jest równe pojemności pustego kondensatora odpowiadającego wymiarom próbki. Dla układu, gdzie próbkę umieszcza się pomiędzy cienkimi równoległymi elektrodami, odpowiada ona pojemności kondensatora próżniowego o powierzchni okładek równej powierzchni elektrod  $S$  i odległości pomiędzy okładkami równej grubości próbki  $d$ .

Dane zebrane techniką spektroskopii impedancyjnej przedstawia się zwykle jako wykresy (1) Bodego, (2) Cole'a - Cole'a, lub (3) widma wielkości funkcji zespolonej (części rzeczywistej i urojonej od częstości).

Wykresy Bodego [35,49] prezentują logarytm modułu impedancji ( $|Z^*| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$ ) w parze z kątem strat ( $\delta = \arctan(\epsilon''/\epsilon')$ ) lub kątem przesunięcia fazowego ( $\phi = \arctan(Z''/Z')$ ) jako funkcję logarytmu częstości.

Wykresy w przestrzeni zespolonej są najczęściej wykorzystywanym typem przedstawiania właściwości elektrycznych materiałów. Zwłaszcza wykresy  $Z'' = f(Z')$ ,  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  oraz



Rysunek 2.5: Przykładowy wykres rzeczywistej i urojonej składowej zespolonej przenikalności elektrycznej układu wykazującego proces relaksacyjny i polaryzację elektrodową [47].

$M'' = f(M')$ , które w przypadku występowania procesów relaksacyjnych w materiale układają się w półkola o środkach położonych na osi składowej rzeczywistej funkcji lub, w przypadku gdy czas relaksacji podlega pewnemu rozkładowi  $G(\tau)$ , poniżej tej osi. Ponadto, w zależności od badanego zakresu częstości obserwuje się, że dzięki wykresom  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  oraz  $M'' = f(M')$  lepiej uwiarygodnione są właściwości układu odpowiadające efektom występującym w niskich częstościach, podczas gdy za pomocą funkcji  $Zs'' = f(Zs')$  wyraźniejsze są efekty związane z występowaniem zjawisk w wysokich częstościach.

Wykresy widma części rzeczywistej i urojonej, prezentują w sposób jawny zmiany funkcji z częstością, pozwalając w łatwy sposób odczytać położenie oraz szerokość połówkową maksimów relaksacyjnych. Jak pokazano na rysunku 2.5, gdy rzeczywista część funkcji przenikalności elektrycznej wykazuje spadek wartości ze wzrostem częstości, wówczas na wykresie składowej urojonej obserwuje się maksimum relaksacyjne, którego szerokość zależy od rozkładu czasu relaksacji wyrażonego funkcją  $G(\tau)$ .

Bez względu na to, która reprezentacja wyników zostanie wykorzystana, obserwowana funkcja będzie zawsze efektem nakładania się efektów pochodzących od różnych procesów relaksacyjnych oraz przewodności stałoprądowej. W związku z czym, gdy istnieje podejrzenie występowania więcej niż jednego procesu relaksacyjnego to w celu przeprowadzenia dokładnej analizy właściwości elektrycznych należy wydzielić poszczególne składowe widma [47–49, 55].

## 2.1.5 Czas relaksacji w różnych reprezentacjach

Charakterystyczny czas procesu relaksacyjnego ( $\tau$ ) odpowiada położeniu maksimum części urojonej funkcji elektrycznej ( $\omega_{maks}$ ) i można go wyrazić poprzez równanie

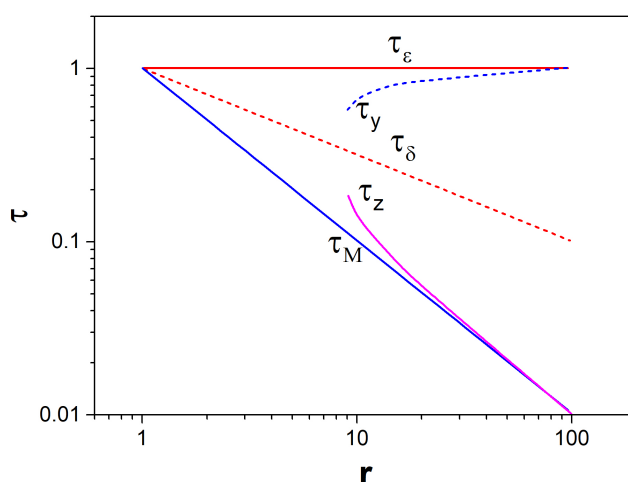
$$\omega_{maks}\tau = 1. \quad (2.32)$$

Wyznaczony w ten sposób czas relaksacji jednego procesu za pomocą różnych reprezentacji może się wyraźnie różnić. W efekcie czego, można obserwować aż pięć wartości czasu relaksacji  $\tau_Z$ ,  $\tau_Y$ ,  $\tau_M$ ,  $\tau_\epsilon$  oraz  $\tau_{\tan \delta}$  wyznaczonych odpowiednio na podstawie funkcji  $Z''$ ,  $Y''$ ,  $M''$ ,  $\epsilon''$  i  $\tan \delta$ . W tabeli 2.1 przedstawiono zależności pomiędzy wartościami czasu relaksacji tego samego procesu relaksacyjnego wyznaczonymi na podstawie różnych reprezentacji właściwości elektrycznych dla dwóch modeli rozkładu czasu relaksacji [50], gdzie przez  $r$  oznaczono siłę relaksacji  $r = \epsilon_s/\epsilon_\infty$ , a wykładnik  $\gamma$  związany jest z występowaniem rozkładu czasu relaksacji opisywanego przez równanie Cole'a i Cole'a  $\gamma = 1/(1 - \alpha)$ .

W celu określenia stałych czasowych układów posiadających większą liczbę obserwowanych procesów relaksacyjnych przydatnym jest prezentowanie danych doświadczalnych korzystając z różnych funkcji elektrycznych. Mimo, że z fizycznego punktu widzenia, wszystkie reprezentacje niosą te same informacje (patrz rysunek 2.4), to jednak każda z nich uwypukla inną cechę rozważanego układu. Na przykład prezentowanie danych w funkcji  $M''$  pozwala ustalić charakterystyczny czas procesu relaksacyjnego, który w reprezentacji  $\epsilon''$  może znajdować się poniżej zakresu badanych częstości. Innym przykładem jest wysokość maksimum funkcji dla tego samego procesu relaksacyjnego reprezentowanego w funkcji  $Z'' = f(\omega)$  i  $M'' = f(\omega)$ . W pierwszym przypadku wartość maksymalna będzie proporcjonalna do oporu  $R$  każdego obszaru składowego rozważanego materiału, podczas gdy korzystając z prezentacji  $M'' = f(\omega)$  najwyższa wartość maksimum relaksacyjnego jest obserwowana dla obszarów o najniższej przenikalności elektrycznej [47].

| Funkcja elektryczna | Model Debye'a                                                         | Model Cole'a i Cole'a              |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| $\epsilon''$        | $\tau$                                                                | $\tau$                             |
| $\tan \delta$       | $\frac{\tau}{\sqrt{r}}$                                               | $\frac{\tau}{r^{\gamma/2}}$        |
| $M''$               | $\frac{\tau}{r}$                                                      | $\frac{\tau}{r^{\gamma}}$          |
| $Z''$               | $\frac{\tau}{r} \left[ \frac{r-3-\sqrt{(r-1)(r-9)}}{2} \right]^{1/2}$ | $\frac{\tau^2}{\tau_y r^{\gamma}}$ |
| $Y''$               | $\tau \left[ \frac{r-3+\sqrt{(r-1)(r-9)}}{2r} \right]^{1/2}$          | $\frac{\tau^2}{\tau_Z r^{\gamma}}$ |

Tabela 2.1: Tabela zależności pomiędzy wartościami czasu relaksacji wyznaczonymi na podstawie różnych reprezentacji właściwości elektrycznych [50].



Rysunek 2.6: Wykres przedstawiający względną wartość wyznaczonego czasu relaksacji na podstawie różnych reprezentacji właściwości elektrycznych w zależności od siły relaksacji według modelu Debye'a [50].

Jak widać w tabeli 2.1 wartość obserwowanego czasu relaksacji wyznaczonego zgodnie z modelem Debye'a na podstawie różnych reprezentacji zależy od współczynnika określającego siłę relaksacji  $r = \epsilon_s/\epsilon_\infty$ . Zgodnie z definicją procesu relaksacji elektrycznej jego rzeczywistej wartości czasu własnego odpowiada ten związany z przenikalnością elektryczną ( $\tau_\epsilon$ ) [49]. Porównując zależności podane w tabeli 2.1, a przedstawione na rysunku 2.6 można dojść do następujących wniosków: po pierwsze, wartość obserwowanego czasu relaksacji nie zależy wyłącznie od stałej czasowej rzeczywistych procesów fizycznych, ale także od wyboru reprezentacji właściwości elektrycznych; po drugie, obserwowany czas relaksacji na podstawie różnych funkcji układa się w następujący szereg  $\tau_\epsilon \geq \tau_Y \geq \tau_{\tan \delta} \geq \tau_Z \geq \tau_M$ ; po trzecie, w zależności od parametru  $r$ , różnica pomiędzy  $\tau_\epsilon$  a  $\tau_M$  może przekraczać nawet rząd wielkości. Na podstawie zależności podanych w tabeli 2.1 można dostrzec, że przy małej wartości  $\tau_\epsilon$  istnieje możliwość wystąpienia sytuacji, kiedy maksimum funkcji  $\epsilon''$  znajdzie się poniżej zakresu badanych częstości, podczas gdy maksimum funkcji  $M''$  będzie dobrze widoczny. Natomiast, w przypadku wysokiej stałej czasowej, dobrze widoczne może być maksimum funkcji  $\epsilon''$ , podczas gdy maksimum  $M''$  będzie leżeć poza zakresem.



## 2.1.6 Analiza danych

Do analizy właściwości elektrycznych próbek często wykorzystywana jest metoda dopasowywania zastępczych obwodów elektrycznych. Jest ona niezwykle użyteczna w procesie analizy widma impedancyjnego odpowiadającego kilku procesom relaksacyjnym. Polega ona na zaprojektowaniu, w oparciu o wstępną analizę widma impedancyjnego, obwodu elektrycznego składającego się z idealnych dyskretnych elementów elektrycznych (oporników, kondensatorów, cewek i innych), który to najlepiej będzie odpowiadał fizycznym procesom zachodzącym w obserwowanym materiale (na przykład liczbie procesów relaksacyjnych, występowaniu blokowania ładunku na elektrodach, lub transportowi przez dwie równoległe fazy). Następnie, za pomocą metod numerycznych dopasowuje się wartości elementów tak, by jak najlepiej odwzorowywały dane doświadczalne. Znając parametry poszczególnych elementów oraz ich zależność od zewnętrznych czynników (temperatury, ciśnienia parcjalego tlenu) można określić parametry poszczególnych procesów relaksacyjnych.

Na rysunku 2.7 pokazano algorytm określania mikroskopowych parametrów materiału na podstawie danych zebranych techniką spektroskopii impedancyjnej. Na podstawie wstępnej analizy widma impedancji oraz wykresów Cole'a i Cole'a stwierdza się właściwości zastępczego obwodu elektrycznego (między innymi liczbę procesów relaksacji i występowanie polaryzacji na granicach międzyfazowych), które musi spełniać by móc je odwzorowywać. z drugiej strony, opierając się na dostępnych informacjach o badanym materiale (na przykład o jego budowie mikroskopowej, lub o występujących nośnikach ładunku) zakłada się fizyczny model przewodnictwa elektrycznego materiału. Biorąc pod uwagę właściwości fizycznego modelu transportu ładunku oraz widma impedancji modeluje się zastępczy obwód elektryczny w ten sposób, by możliwie dobrze odwzorowywał charakter zmian widma oraz by jego fragmenty składowe odpowiadały zachodzącym w materiale procesom fizycznym. Ostatecznie parametry tak otrzymanego zastępczego obwodu elektrycznego zostają numerycznie dopasowane do zebranych danych. W przypadku, gdy próba dopasowania okazuje się niedostatecznie dobra, koryguje się założenia modelu fizycznego i budowę obwodu zastępczego. Proces zmian i dopasowywania powtarza się do czasu uzyskania zgodności danych z właściwościami obwodu.

Otrzymane w powyżej opisany sposób informacje pozwalają ocenić siłę i wartości czasu relaksacji występujących procesów, powiązać je z konkretnymi procesami fizycznymi, a niekiedy także oszacować takie parametry materiału jak grubość warstwy przyelektrodowej, lub oporność ziaren faz w materiałach wielofazowych.

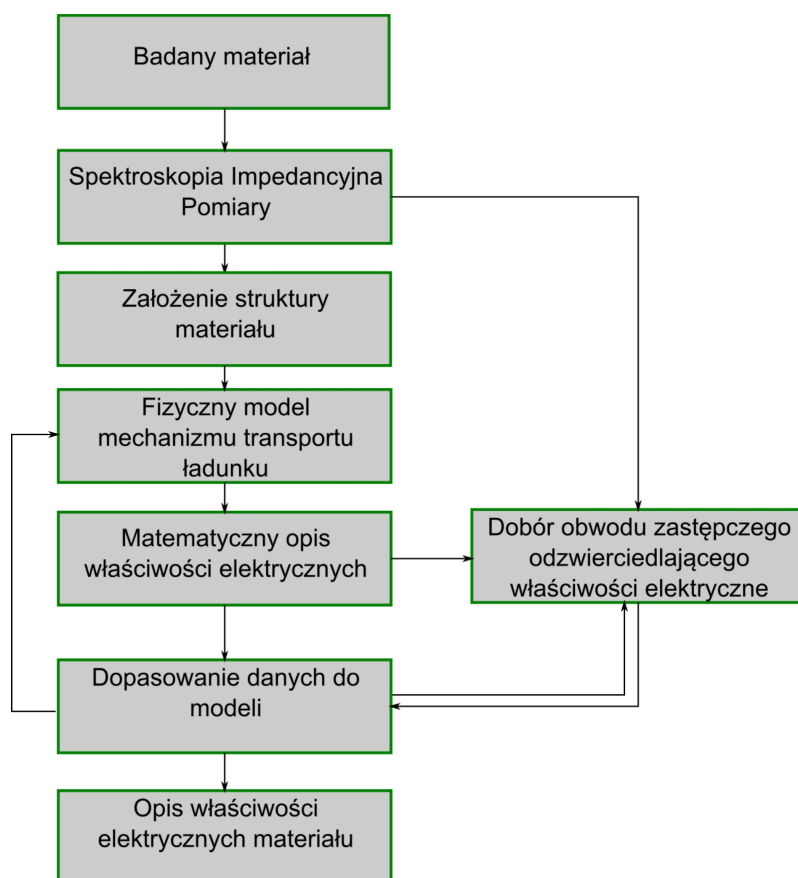
Warto wspomnieć o ograniczeniach stojących przed metodą numerycznego dopasowywania obwodów zastępczych. Jednym z typowych jest problem dobrego odwzorowania rzeczywistych układów poprzez zestaw elementów dyskretnych zwłaszcza, że te samo widmo impedancyjne odpowiadające dwóm procesom relaksacyjnym może być odwzorowane przez wiele równoważnych obwodów zastępczych. Na rysunku 2.8 pokazano dwa przykładowe układy modelujące dwa procesy relaksacyjne, które przy odpowiednio przeskalowanych parametrach elektrycznych dadzą taką samą odpowiedź elektryczną w całym zakresie częstotliwości.

Wykorzystanie idealnych elementów RC wykorzystuje się do analizy układów o niewielkiej liczbie dobrze sprecyzowanych czasów relaksacji, ale nie najlepiej odwzorowują układy, gdzie stała czasowa układu podlega pewnemu rozkładowi  $G(\tau)$ . Wówczas do obwodów zastępczych stosuje się bardziej złożone elementy, jak na przykład CPE (ang. constant phase element - element o stałym kącie fazowym), pozwalające odwzorować inne od Debye'owskich procesy re-

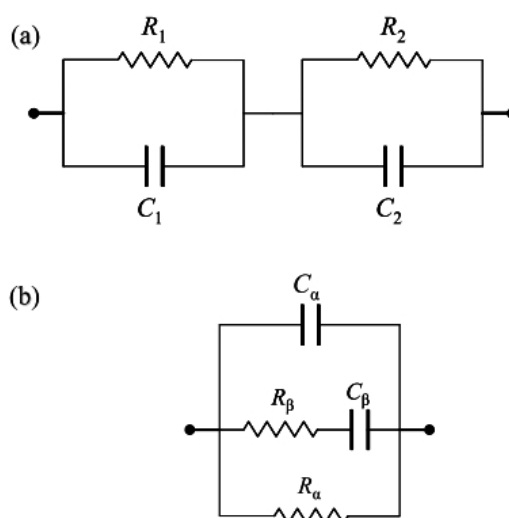


laksacyjne. CPE jest elementem charakteryzującym się impedancją opisaną zależnością

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega\tau_\sigma)^{1-\alpha}} \quad (2.33)$$



Rysunek 2.7: Schemat analizy właściwości elektrycznych w oparciu o pomiary techniką spektroskopii impedancyjnej.



Rysunek 2.8: Schematy przykładowych obwodów zastępczych: (a) Voigta i (b) Maxwella odwzorowujące właściwości elektryczne próbki o dwóch procesach relaksacyjnych.

gdzie  $Z_p$  to impedancja elementu przy  $\omega = \tau_\sigma$ , a stała  $\alpha$  może się zmieniać od 0 - wówczas element odpowiada idealnemu kondensatorowi, do 1 - kiedy odpowiada idealnemu rezystorowi. z powyższego równania można wyprowadzić zależność na kąt przesunięcia fazowego na tym elemencie, który wynosi  $\phi = (1 - \alpha) \cdot \pi/2$  i jest niezależny od częstotliwości (stąd nazwa elementu o stałym przesunięciu fazowym) [47, 48]. Warto również dodać, że zachowanie odpowiadające funkcji prezentowanej przez układ równolegle połączonych rezystora i CPE jest tożsame z równaniem reprezentującym funkcję Cole'a i Cole'a (równanie 2.29) [48, 50].

## 2.1.7 Realizacja pomiarów

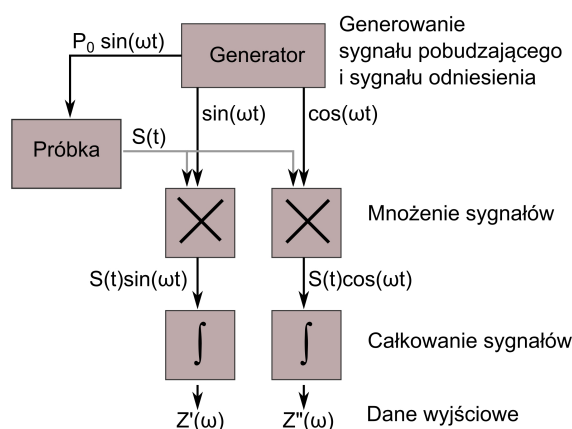
Istnieje kilka metod pomiaru właściwości elektrycznych materiałów w funkcji częstotliwości. Do najczęściej stosowanych należą metody mostkowe, bezpośrednie pomiary amplitudy odpowiedzi i przesunięć fazowych (zwane metodami oscyloskopowymi) oraz fazoczuła analiza odpowiedzi częstotliwościowej [35, 47].

Zastosowana w niniejszej pracy metoda bezpośredniej analizy odpowiedzi częstotliwościowej przebiega zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 2.9. z generatora sygnału sinusoidalnie zmiennego podawany jest sygnał na dwa kanały. Na pierwszy kierowane jest napięcie pierwotne ( $\sin \omega t$ ), a na drugi - wtórne przesunięte względem pierwszego o kąt fazowy równy  $\pi/2$  ( $\sin(\omega t + \pi/2) = \cos \omega t$ ). Sygnał pierwotny podawany jest na próbkę, a odpowiedź z układu testowanego ( $S(t)$ ) mnożona jest z sygnałami podawanymi z generatora. W ostatnim etapie iloczyn sygnałów poddawany jest całkowaniu po czasie zgodnie z równaniami 2.34 i 2.35:

$$Z'(\omega) = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \sin(\omega t) dt \quad (2.34)$$

$$Z''(\omega) = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \cos(\omega t) dt, \quad (2.35)$$

w wyniku czego otrzymuje się żądane wielkości impedancji.



Rysunek 2.9: Schemat układu pomiarowego techniką pomiaru amplitudy i przesunięć fazowych.

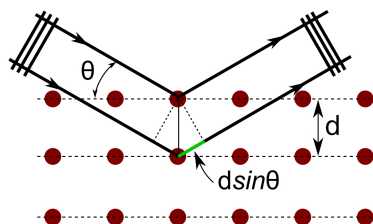
## 2.2 Inne metody badawcze

### 2.2.1 Badania strukturalne

**Dyfrakcja rentgenowska** (ang. X-ray diffraction) jest techniką opierającą swoje działanie na zależności odkrytej przez Braggów w 1913 roku [56]. Zgodnie z pokazanym na rysunku 2.10 schematem, jeśli na płaszczyzny atomów pada monochromatyczne zgodne w fazie promieniowanie rentgenowskie, to na skutek rozpraszania na równoległych warstwach atomów, może dojść do wzmocnienia lub osłabienia wiązki odbitej. Przy czym, o tym który efekt będzie obserwowany decyduje kąt padania promieniowania oraz odległość pomiędzy warstwami atomowymi. Zgodnie z prawem Braggów, wzmocnienie sygnału odbite od próbki obserwuje się gdy zachodzi równość

$$2d\sin\Theta = n\lambda, \quad (2.36)$$

gdzie przez  $d$  oznaczono odległość pomiędzy warstwami atomów, przez  $\Theta$  kąt padania promieniowania, a przez  $\lambda$  długość fali promieniowania rentgenowskiego. Dane zwykle prezentuje się jako wykres natężenia fali odbitej od próbki w funkcji kąta padania promieniowania. Poprzez analizę położenia kąтового kolejnych wzmocnień sygnału w połączeniu z informacją o o ich natężeniu można określić strukturę krystaliczną związku, a przez to i dokonać jego identyfikacji.



Rysunek 2.10: Schemat przedstawiający bieg monochromatycznej wiązki promieniowania X odbijającej się od warstw atomowych w materiale o strukturze regularnej (krystalicznej).

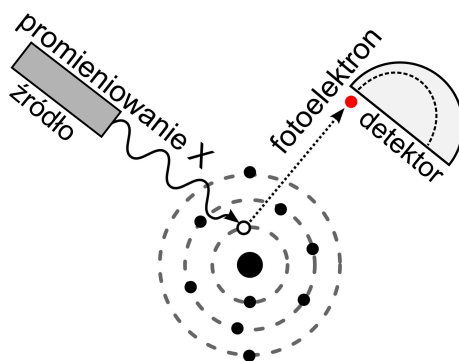
W przypadku, gdy próbka jest amorficzna nie obserwuje się wzmocnień związanych z regularnym ułożeniem płaszczyzn, gdyż te nie występują. Natomiast, na widmie XRD jest widoczne lekkie wzmocnienie w przedziale od kilkunastu do około  $40^\circ$  związane z występowaniem uporządkowania krótkiego zasięgu.

Na podstawie analizy szerokości i wysokości wzmocnień sygnałów widocznych na dyfraktogramach możliwa jest dokładna analiza położenia pierwiastków w komórce strukturalnej oraz wielkość kryształitów. w niniejszej pracy analizę wyników XRD ograniczono do wykrycia obecności fazy krystalicznej w próbkach szkła i jej ewentualnej identyfikacji.

**XPS** (ang. x-ray photoelectron spectroscopy) - rentgenowska spektrometria fotoelektronów wykorzystuje fakt, że padająca na powierzchnię materiału wiązka promieniowania rentgenowskiego może wybijać z niego elektrony (z powodu przyczyny wybitcia nazywane często fotoelektronami). Dzięki zastosowaniu w urządzeniach do pomiarów XPS źródła monochromatycznego promieniowania X oraz detektora mierzącego energię kinetyczną (rysunek 2.11) możliwy jest pomiar energii wiązania elektronów z poszczególnymi atomami materiału.

Wyniki XPS prezentuje się zwykle na wykresie, gdzie na osi  $OX$  odkłada się energię wiązania elektronu z atomem ( $E_{BE}$ ), a na osi  $OY$  częstość zliczeń elektronów odpowiadających





Rysunek 2.11: Schemat przedstawiający bieg wiązki promieniowania X oraz fotoelektronów w trakcie procesu fotoemisji wykorzystywanego w pomiarach XPS.

danej energii wiązania.  $E_{BE}$  oblicza się na podstawie zależności

$$E_k = h\nu - E_{BE} - \Phi, \quad (2.37)$$

gdzie  $E_k$  oznacza energię kinetyczną wybitego fotoelektronu,  $h\nu$  energię padającej wiązki promieniowania, a  $\Phi$  pracę wyjścia fotoelektronu z materiału. Jako że praca wyjścia danego materiału jest w przybliżeniu stała, jej zmiana związana ze zmianą materiału obserwowana jest jako przesunięcie wszystkich linii spektralnych fotoelektronów, bez wpływu na zmianę odległości między nimi.

Energia wiązki pierwotnej leży zwykle w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego i może się zmieniać od kilku do kilkunastu keV. Dzięki temu, że energia wiązania elektronów z atomem ( $E_{BE}$ ) posiada charakterystyczną wartość dla każdej powłoki atomowej, możliwym jest identyfikacja poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład badanego materiału. Co ważne, energia wiązania elektronu z wybranym pierwiastkiem może ulec przesunięciu o energię sięgającą nawet jednego eV, gdy zmiana ulegnie poziom utlenienia tego pierwiastka lub siła jego oddziaływań z sąsiednimi atomami (poprzez zmianę pierwiastków otoczenia, poziomu ich utlenienia, rodzaju wiązań, konfiguracji przestrzennej itp.). Dzięki czemu, operując odpowiednią bazą danych oraz pomiarami substancji wzorcowych, w wielu przypadkach można ustalić charakter otoczenia, rodzaj wiązań, czy poziom utlenienia poszczególnych pierwiastków.

Wykorzystując fakt, że intensywność maksimów emisji fotoelektronów o danej energii wiązania jest proporcjonalna do koncentracji jonów, z których fotoelektrony zostały wybite, możliwe jest przeprowadzenie pomiarów ilościowych koncentracji poszczególnych jonów. Podobnie, gdy jeden pierwiastek występuje w próbce w postaci jonów o różnych stopniach utlenienia, to do określenia zawartości poszczególnych jonów należy odpowiadający im fragment widma poddać dekonwolucji na pasma składowe, a następnie określić ich względne pole powierzchni.

Pomiary XPS odbywają się w wysokiej próżni, by jednocześnie zniwelować rozpraszanie elektronów w drodze od próbki do detektora oraz zminimalizować możliwość zanieczyszczenia badanej powierzchni. Jest to niezwykle ważne, jako że głębokość z jakiej wybijane są fotoelektrony nie przekracza kilkudziesięciu warstw atomowych. Niekiedy wymagane jest także oczyszczanie powierzchni próbek wiązką zjonizowanego argonu. Proces ten polega na jonizowaniu, a następnie rozpędzaniu strumienia jonów  $Ar^+$  w kierunku powierzchni próbki. Wiązka jonów uderzających o powierzchnię próbki przekazuje energię kinetyczną zanieczyszczającym atomom na tyle dużą, by mogły się oderwać od badanego materiału.

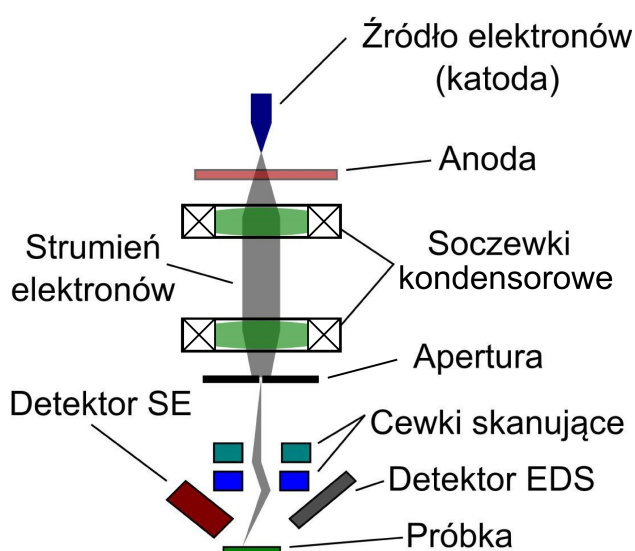
W przypadku niektórych pierwiastków można dostrzec wzmocnienie sygnału, które wy-



stępuje w pobliżu (w odległości do kilku eV) energii odpowiadającej wiązaniu elektronu znajdującego się na konkretnej powłoce. Obecność tych wzmocnień wynika z faktu, że część energii promieniowania X zostaje pochłonięta na wyemitowanie fotoelektronu, a część energii wiązki zostaje pochłonięta na wzbudzenie opuszczanego atomu. Skutkuje to obserwowaniem wyższej niż rzeczywista energii wiązania elektronu. Widoczne dodatkowe pasma emisyjne występują zawsze po stronie wyższych energii wiązania w stosunku do pasma głównego. Prawdopodobieństwo zajścia emisji fotoelektronu z jednoczesnym wzbudzeniem atomu jest niższe niż bez wzbudzenia, przez co obserwowane dodatkowe pasmo, nazywane pasmem towarzyszącym lub satelitarnym, jest zawsze kilkukrotnie słabsze od pasma głównego.

**Skaningowa mikroskopia elektronowa** (ang. scanning electron microscopy - SEM) jest techniką powierzchniowego obrazowania mikroskopowego za pomocą wiązki rozprędzonych elektronów, skanującej powierzchnię badanego obiektu. Na skutek zderzenia elektronów z powierzchnią materiału może dochodzić do emisji różnych sygnałów: w postaci elektronów wtórnych (ang. secondary electron - SE), elektronów wstecznie rozproszonych (ang. back scattering electron - BSE) lub charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Sygnały są rejestrowane za pomocą odpowiednich detektorów, a następnie przetwarzane na dwuwymiarowy obraz próbki lub widmo promieniowania rentgenowskiego.

Wiązka elektronów jest wytwarzana przez działło elektronowe umieszczone na szczycie kolumny mikroskopu (rysunek 2.12). Za pomocą pola elektrostatycznego strumień elektronów jest przyspieszany do energii kinetycznej od jednego do kilkudziesięciu kiloelektronowoltów i kierowany do układu elektronowo-optycznego. Tam wiązka elektronów zyskuje zbieżność i zostaje zogniskowana przez zestaw soczewek magnetycznych i apertur. Zestaw cewek skanujących u podnóża kolumny odpowiada za przemieszczanie wiązki w obszarze skanowania, a soczewka obiektywu ogniskuje wiązkę na powierzchni próbki. w trakcie obrazowania skanowany wiązką elektronów jest obszar próbki linia po linii, a jednocześnie detektor rejestruje natężenie wiązki odbitej. Sygnał wyjściowy jest więc serią danych położenia wiązki padającej i natężenia wiązki



Rysunek 2.12: Schemat blokowy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

wtórnej, z których tworzony jest ostatecznie obraz.

Elektrony wtórne są obserwowane, gdy elektron wiązki padającej ulegnie sprężystemu zderzeniu z elektronami zewnętrznych powłok elektronowych atomów leżących w przypowierzchniowej warstwie materiału. Energia emitowanych w ten sposób elektronów jest stosunkowo niewielka i nie przekracza 50 eV. Jako że jest ona niska, obserwuje się wyłącznie elektrony z warstwy przypowierzchniowej nie przekraczającej grubością 100 warstw atomowych. Obraz powstający na bazie elektronów wtórnych jest bardzo wrażliwy na topografię badanego przedmiotu co wynika z faktu, że łatwiej elektronom wtórnym uciec z wierzchołka, niż z zagłębienia. z drugiej strony silniejszy sygnał zostaje zaobserwowanych przez detektor, gdy powierzchnia skanowana jest ustawiona równolegle do detektora. W efekcie, obszary powierzchni wypukłe są obserwowane jako jasne, wklęsłe jako ciemne, a nierówności zdają się być oświetlone od strony detektora [57].

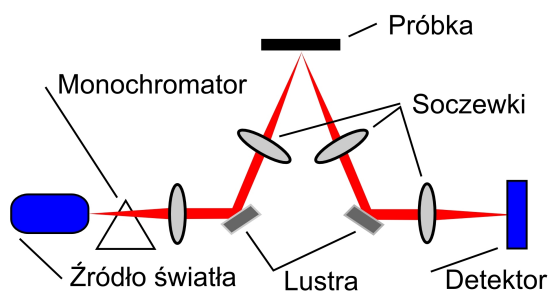
Elektrony wstecznie rozproszone to elektrony wiązki pierwotnej, które uległy sprężystemu rozproszeniu na jądrach atomów badanego przedmiotu. Elektrony BSE różnią się od SE głównie posiadaną energią kinetyczną, która wynosi od 50 eV nawet do energii elektronów wiązki skanującej. Ich duże energie powodują, że głębokość z jakich są obserwowane sięga nawet 1000 nm. Zależność obrazu od topografii jest znacznie słabsza niż w obrazowaniu SE, ale ich dużą zaletą jest ich silna zależność od liczby atomowej pierwiastków wchodzących w skład próbki - im większa liczba atomowa, tym silniejszy sygnał rejestruje detektor - co dostarcza istotnych informacji o rozłożeniu przestrzennym pierwiastków w próbce [58].

Charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie powstaje w wyniku oddziaływania wiązki elektronów z elektronami wewnętrznymi powłok atomów próbki. Padający elektron wybija z powłoki K lub L elektron, a w wyniku powrotu atomu do stanu o najniższej energii (to jest poprzez zapelnienie powstałej luki poprzez elektron z wyższej powłoki L albo M) zostaje wyemitowany kwant promieniowania elektromagnetycznego leżącego w zakresie widma rentgenowskiego. Energia tego kwantu jest charakterystyczna dla każdego rodzaju przejścia i dla każdego pierwiastka, dlatego pozwala na ich analizę jakościową. Jedną z metod przeprowadzenia spektroskopii rentgenowskiej jest metoda dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. Energy Dispersive Spectrometry - EDS). Charakterystyczną cechą tej metody jest wykorzystanie w niej detektora, w którym natężenie sygnału wyjściowego jest proporcjonalne do energii padającego kwantu promieniowania X [59]. Dzięki połączeniu obrazowania SE, BSE i analizy EDS można analizować rozkład poszczególnych pierwiastków, co jest szczególnie przydatne w badaniach próbek strukturalnie niejednorodnych.

## 2.2.2 Pomiary właściwości optycznych

Ważnych informacji o szerokości przerwy energetycznej, obecności stanów zlokalizowanych, a nawet o liczbie koordynacyjnej niektórych pierwiastków wchodzących w skład badanego materiału może dostarczyć analiza właściwości optycznych. Do najczęściej stosowanych, ze względu na szybkość i łatwość wykonania, należą spektroskopia absorpcyjna w świetle widzialnym oraz spektroskopia fotoluminescencyjna. Poniżej zaprezentowany opis wymienionych tu metod.

**Spektroskopia absorpcyjna w świetle widzialnym** polega na ocenie zdolności badanego materiału do pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego w funkcji długości padającej fali w zakresie od bliskiego nadfioletu (ultrafioletu) do bliskiej podczerwieni ( $h\nu$  od 1 eV do 5 eV).



Rysunek 2.13: Schemat biegu wiązki światła w trakcie pomiaru w układzie pracy wiązki odbijanej od powierzchni próbki wewnątrz spektrofotometru optycznego.

Za proces pochłaniania światła odpowiedzialna jest możliwość wzbudzania elektronów na wyższe stany energetyczne jako efekt zderzenia z fotonami. Zwykle proces ten dotyczy elektronów walencyjnych tworzących wiązania typu  $\pi$  lub  $\sigma$  oraz elektronów niezwiązanych typu  $n$ . Jeżeli na taki elektron padnie kwant promieniowania o długości odpowiadającej energii potrzebnej do jego wzbudzenia, ten może go pochłoniąć i przejść z wiążącego stanu podstawowego typu  $\pi$  lub  $\sigma$  (lub podstawowego niezwiązanego typu  $n$ ) do stanu anty-wiążącego typu  $\pi^*$  lub  $\sigma^*$  (lub stanu niewiążącego wzbudzonego typu  $n^*$ ). Jeżeli różnica energii potrzebnej do wzbudzenia któregoś z elektronów mieści się w zakresie pomiaru, to na widmie intensywności odbitego przez próbkę światła zaobserwowane zostanie pewne zmniejszenie interpretowane jako absorpcja [60].

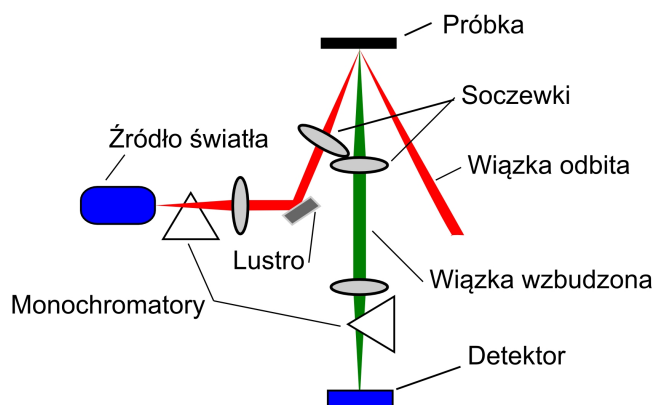
Energia pochłaniana jest cechą charakterystyczną cząsteczek lub jonów o określonej walencyjności, co wynika z liczby i rodzaju dostępnych orbitali elektronowych. Także lokalne pole elektryczne, magnetyczne, czy konfiguracja przestrzenna najbliższych sąsiadów może powodować obserwowalne przesunięcie maksimum absorpcji zarówno w kierunku niższych jak i wyższych długości fali. Dzięki powyższym właściwościom możliwa staje się identyfikacja molekuł i ich poziomów utlenienia na podstawie widma absorpcji promieniowania.

Istnieje kilka metod wykonywania pomiarów, aparaty mogą być jedno lub dwu-wiązkowe, absorpcja może być obserwowana przy przejściu wiązki promieniowania przez próbkę, lub poprzez odbicie od niej, a same próbki mogą mieć postać od gazów, przez ciecze i zawiesiny po proszki, płytki i monokryształy. Do pomiarów ciał stałych o bardzo silnej zdolności do pochłaniania promieniowania, preferuje się metody polegające na odbiciu wiązki od powierzchni próbki, podczas gdy dla próbek przezroczystych - metody transmisyjne. Bez względu jednak na to jaką metodą przeprowadzany jest pomiar jego idea jest zawsze taka sama. Na początku źródło w postaci lampy o szerokim widmie emitowanego światła wysyła promieniowanie które za pomocą odpowiednich przesłon i monochromatorów, kierowana jest na próbkę w postaci wiązki o zadanej długości fali. Wiązka ta zostaje częściowo zaabsorbowana w trakcie przechodzenia przez próbkę lub odbijania się od niej, po czym jej natężenie jest odczytywane za pomocą czujników cyfrowych. Schemat działania spektrofotometru optycznego przedstawiono na rysunku 2.13.

**Spektroskopia fotoluminescencyjna** opiera się na badaniu zdolności materiału do emisji światła widzialnego, następującej jako skutek powrotu do stanu podstawowego wcześniej optycznie wzbudzonych elektronów. Pomiar realizuje się poprzez skierowanie na próbkę wiązki światła monochromatycznego z zakresu bliskiego nadfioletu (lub fioletu), które to wzbudza znajdujące się w materiale elektrony, a następnie poprzez rejestrację intensywności wiązki wtórnie emitowanej







Rysunek 2.14: Schemat przebiegu wiązki wzbudzającej (czerwona) i wzbudzonej (zielona) w trakcie pomiaru spektroskopii fotoluminescencyjnej.

w funkcji długości fali. Wiązka wyemitowanego w ten sposób światła jest przepuszczana przez sterowany układ optyczny wyposażony w monochromator, dzięki któremu możliwą staje się ocena długości obserwowanej fali przy jednoczesnej rejestracji natężenia wiązki za pomocą detektora (rysunek 2.14). w ten sposób uzyskiwane jest widmo natężenia światła wyemitowanego z próbki.

Podobnie jak w przypadku spektroskopii absorpcyjnej światła widzialnego, tutaj także położenia poszczególnych pasm emisyjnych oraz odległości pomiędzy nimi zależą od rodzaju pierwiastka lub cząsteczki, ich stopnia utlenienia oraz lokalnego otoczenia. Dzięki tym zależnościom wykorzystuje się spektroskopię fotoluminescencyjną do oceny obecności niektórych cząsteczek i pierwiastków oraz struktury ich najbliższego otoczenia.

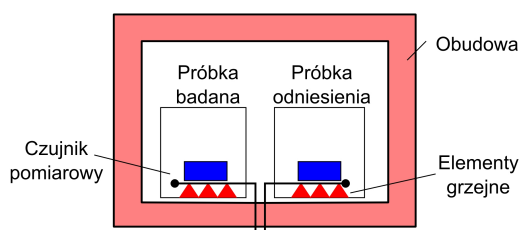
### 2.2.3 Pomiary właściwości cieplnych

Wśród właściwości termicznych materiałów można wyróżnić takie wielkości jak pojemność cieplna, rozszerzalność liniowa i objętościowa, temperatura Debye'a oraz temperatura przejść fazowych, w tym przejścia szklistego. z punktu widzenia charakterystyki materiałów amorficznych niezwykle ważne staje się określenie tej ostatniej, jako że jej przekroczenie w trakcie pomiaru, powoduje zmiany struktury materiału. Najodpowiedniejszą do jej określenie jest technika skaningowej kalorymetrii różnicowej. Ponadto, poza szukaną temperaturą przejścia szklistego ( $T_g$ ), pozwala ona zaobserwować również efekty związane z utlenianiem, krystalizacją, topnieniem czy parowaniem substancji znajdujących się w badanym materiale.

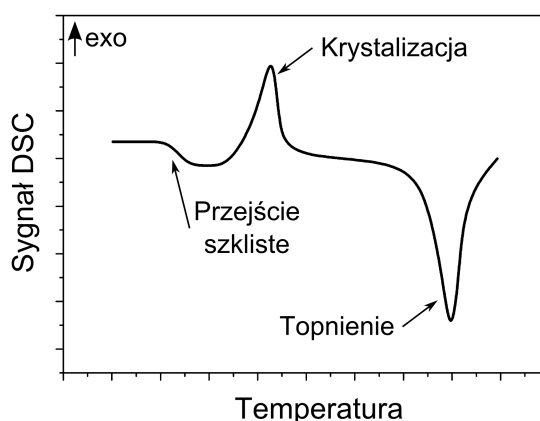
**Skaningowa kalorymetria różnicowa** (ang. differential scanning calorimetry - DSC) wykorzystuje fakt, że za każdym razem gdy materiał podlega przejściu fazowemu pierwszego rodzaju, musi oddać lub pobrać pewną ilość ciepła z otoczenia aby przejście mogło dobiec do końca. Jako że w przypadku przejść fazowych drugiego rodzaju (do których należy przejście szkliste) nie obserwuje się skokowych zmian właściwości cieplnych, ocenia się je poprzez obserwację zmiany pojemności cieplnej w funkcji temperatury.

Pomiar DSC przeprowadza się w następujący sposób. W dwóch sąsiadujących ze sobą komorach umieszcza się dwie próbki, badaną i odniesienia. Próbką odniesienia może być do-





Rysunek 2.15: Schemat ideowy układu pomiarowego DSC.



Rysunek 2.16: Przykładowa krzywa DSC próbki amorficznej.

wolna substancja o dobrze znanej charakterystyce cieplnej (rysunek 2.15). W kontakcie z próbkami umieszczone są dwa elementy układu, jednym z nich jest czujnik temperatury (zwykle termopara), a drugim element grzejny. W trakcie grzania lub chłodzenia urządzenie stara się utrzymać na obydwu próbkach tę samą temperaturę. Jeśli w badanym materiale zacznie zachodzić przemiana wymagająca dodatkowego przepływu ciepła (np. krystalizacja), wówczas element grzewczy pod próbką, w celu utrzymania jednakowej temperatury, zwiększy lub zmniejszy odpowiednio moc grzania, a fakt ten zostanie zobrazowany na wykresie mocy grzania od temperatury (lub czasu) jako nagły skok wartości w obszarze zajścia procesu. W przypadku przejścia szklistego, w którym następuje zmiana ciepła właściwego, a nie następuje wymiana dodatkowego ciepła z otoczeniem, nastąpi widoczna ciągła zmiana mocy grzania, ale nie będzie widoczne charakterystyczne maksimum jak przedstawiono to na rysunku 2.16 [61].



## Rozdział 3

# Opis sposobu realizacji pomiarów

Poniżej przedstawiono proces przygotowania badanych materiałów oraz sposób realizacji pomiarów za pomocą opisanych w poprzednim rozdziale technik.

### 3.1 Przygotowanie próbek

Próbki do badań były przygotowane z wykorzystaniem dwutlenku krzemu (99,99%), dwutlenku manganu (99,9%) oraz kwasu borowego (99,9%). Wszystkie odczynniki w postaci proszków zostały dostarczone przez Polskie Odczynniki Chemiczne S. A.. Przed każdą syntezą odczynniki były suszone w temperaturze 90°C przez 5 dni w celu pozbycia się zaadsorbowanej wody. Następnie, odpowiednie ilości substratów, zgodne z proporcjami przedstawionymi w tabeli 3.1 były mieszane poprzez ucieranie w ręcznym moździerzu aż do otrzymania jednorodnego proszku i przesypywane do tygla platynowego. W dalszej pracy przyjęto oznaczenie składu chemicznego próbek według wzorca MM.SS.BB, w którym nominalnemu udziałowi molowemu odpowiadają kolejno zawartości tlenku manganu (MM), tlenku krzemu (SS), i tlenku boru (BB). Tak przygotowane naważki topiono w powietrzu korzystając z pieca elektrycznego firmy Czylok typu FCF 4/145M. Piec nastawiono na grzanie z prędkością 20°C/min do temperatury 900°C, a następnie z prędkością 5°C/min do 1300°C. W tej temperaturze utrzymywano stopiony materiał przez 30 min kilkakrotnie go mieszając w celu ujednolicenia cieczy. Odlewanie próbek przeprowadzono w ten sposób, że stopiony materiał wylewano na płaską płytę ze stali nierdzewnej, a następnie przyciskano płaskim stalowym stemplem, przy czym płyta i stempel rozgrzane były do temperatury 300°C. Tak otrzymano pastylki których grubość wahała się od 0,8 mm do 1,6 mm, a średnica od 10 mm do 20 mm. Następnie schłodzone do temperatury pokojowej próbki zostały poddane wygrzewaniu odprężającemu w powietrzu w temperaturze 300°C przez 12 godzin w celu zredukowania powstałych w trakcie szybkiego chłodzenia naprężeń wewnątrz materiału.

Dobór składów chemicznych oparto na znajomości występowania związków krystalicznych zawierających wykorzystywane tlenki oraz diagramów równowagi fazowej MnO-SiO<sub>2</sub> oraz SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26]. W literaturze można znaleźć kryształy w układzie podwójnym MnO-SiO<sub>2</sub> w postaci braunitu (Mn<sup>2+</sup>Mn<sub>6</sub><sup>3+</sup>SiO<sub>12</sub>), tefroitu Mn<sub>2</sub><sup>2+</sup>SiO<sub>4</sub> czy rodonitu Mn<sup>2+</sup>SiO<sub>3</sub>, a w układzie MnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - jimboitu (Mn<sub>3</sub><sup>2+</sup>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) [26]. Ponadto wiadomo, że tlenki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> mieszają się na poziomie atomowym do zawartości 33mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (kiedy na jeden atom boru przypada jeden atom krzemu) [28], oraz że poprzez odpowiednio szybkie chłodzenie można otrzymać jednorodną fazę nawet jeśli powyższe warunki zostaną przekroczone [62]. Mając na uwadze powyższe informacje,

Tabela 3.1: Nominalne składy chemiczne przygotowanych próbek. Wartości wyrażono w procentach molowych.

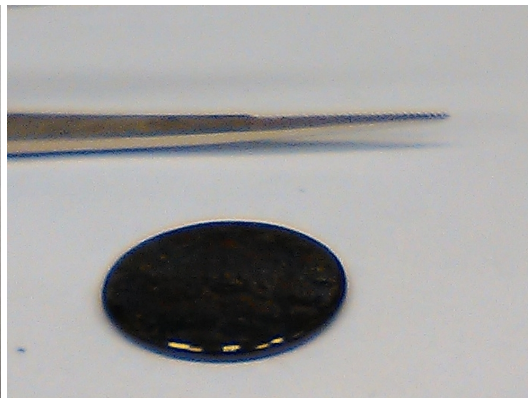
| L. p. | MnO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Próbka                 |
|-------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------|
| 1     | 10               | 45               | 45                            | Niestopiona            |
| 2     | 25               | 35               | 40                            | Niestopiona            |
| 3     | 40               | 10               | 50                            | Dwufazowa              |
| 4     | 40               | 30               | 30                            | Chropowata i dwufazowa |
| 5     | 45               | 10               | 45                            | Dwufazowa              |
| 6     | 50               | 10               | 40                            | Jednorodna             |
| 7     | 50               | 15               | 35                            | Jednorodna             |
| 8     | 50               | 20               | 30                            | Jednorodna             |
| 9     | 50               | 25               | 25                            | Jednorodna             |
| 10    | 50               | 30               | 20                            | Jednorodna             |
| 11    | 50               | 40               | 10                            | Chropowata             |
| 12    | 55               | 10               | 35                            | Jednorodna             |
| 13    | 55               | 15               | 30                            | Jednorodna             |
| 14    | 55               | 20               | 25                            | Jednorodna             |
| 15    | 55               | 25               | 20                            | Jednorodna             |
| 16    | 60               | 05               | 35                            | Jednorodna             |
| 17    | 60               | 10               | 30                            | Jednorodna             |
| 18    | 60               | 15               | 25                            | Jednorodna             |
| 19    | 60               | 20               | 20                            | Jednorodna             |
| 20    | 60               | 25               | 15                            | Jednorodna             |
| 21    | 60               | 30               | 10                            | Jednorodna             |
| 22    | 65               | 10               | 25                            | Jednorodna             |
| 23    | 65               | 15               | 20                            | Jednorodna             |
| 24    | 70               | 10               | 20                            | Jednorodna             |

w pierwszej kolejności podjęto próby otrzymania szkła na bazie tlenków SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z dodatkiem MnO (próba 10.45.45), na bazie MnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z dodatkiem SiO<sub>2</sub> (próba 45.10.45), oraz na bazie MnO-SiO<sub>2</sub> z dodatkiem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (próba 50.40.10). Próby wytopy wykazały, że w pierwszym przypadku, ze względu na dużą zawartość SiO<sub>2</sub>, mieszanina nie uległa stopnieniu aż do 1400°C, w drugim przypadku, już w temperaturze 1200°C na powierzchni stopionej mieszaniny zaobserwowano drugą płynną niemieszalną warstwę, natomiast w trzecim - część mieszaniny nie uległa stopnieniu, a ta którą udało się stopić w znaczącej części uległa krystalizacji na etapie szybkiego chłodzenia.

W tabeli 3.1 przedstawiono spis składów chemicznych dla których podjęto próbę otrzymania szkła z opisem wyglądu otrzymanych próbek (zdjęcia przykładowych próbek pokazano na rysunku 3.1). Na podstawie otrzymanych wyników, do dalszych pomiarów wybrano zestaw próbek wyglądających na jednorodne (numery: 6-10 i 12-24).



(a) 40.30.30



(b) 60.25.15



(c) 40.40.20



(d) 45.10.45



(e) 50.40.10

Rysunek 3.1: Zdjęcia przykładowych próbek otrzymanych w procesie klasycznego wytopu.

## 3.2 Densytometria

Pomiary gęstości próbek wykonano metodą Archimedesesa wykorzystując jako ciecz pomiarową naftę o gęstości 8.141(2) g/cm<sup>3</sup>. Masę próbek zmierzono wagą cyfrową o dokładności 0,1 mg. Próbki zważono dwa razy, najpierw bezpośrednio na wadze, a następnie w trakcie zanurzenia w cieczy. Gęstość obliczono za pomocą równania 3.1,

$$d_{prb} = \frac{m_s \cdot d_{ciecz}}{m_s - m_w} \quad (3.1)$$

gdzie  $m_s$  to masa suchej próbki,  $d_{ciecz}$  to ciężar właściwy cieczy pomiarowej, a  $m_w$  to masa wskazana przez wagę dla próbki zanurzonej w cieczy. W celu zminimalizowania niepewności pomiarowych, pomiar gęstości próbek powtarzany był dla każdego szkła trzykrotnie, a jako wynik traktowano ich średnią arytmetyczną.

## 3.3 Badania struktury i właściwości optycznych

Jako że znajomość struktury materiału jest niezwykle ważna dla ustalenia parametrów przewodnictwa elektrycznego, wykorzystano kilka różnych technik do jej charakteryzacji. Ocenę jednorodności struktury i obecności fazy krystalicznej oparto na pomiarach XRD oraz zdjęciach SEM przełomów próbek. Dzięki pomiarom XPS i fotoluminescencji oceniono poziom utlenienia i liczbę koordynacyjną jonów manganu występujących w badanym szkłe. Spektroskopia absorpcji światła widzialnego i bliskiego nadfioletu posłużyła do wyznaczenia optycznej przerwy energetycznej. Wartość temperatury przejścia szklistego, temperatury krystalizacji oraz towarzyszące im zmiany masy oszacowano na podstawie analizy DSC i termogravimetrycznej.

### 3.3.1 XRD

Pomiary XRD wykonano na dyfraktometrze PANalytical X'Pert Pro MPD wykorzystującym promieniowanie CuK $\alpha$ . Próbki do pomiarów przygotowano poprzez ich sproszkowanie w ręcznym młódcie agatowym. Zakres pomiarów wyrażony w kącie 2 $\theta$  sięgał od 10 do 70 stopni kątowych z rozdzielczością 0,02 stopnia oraz szybkością skanowania 5 stopni na minutę. Otrzymane widmo (w przypadku, gdy przejawiało charakter krystaliczny) było analizowane za pomocą dedykowanego oprogramowania HighScore firmy PANalytical [63].

### 3.3.2 SEM

Pomiary przeprowadzono wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy FEI Quanta FEG250. Zdjęcia wykonywane były głównie w trybie pracy elektronów wtórnych (SE). Napięcie przyspieszające ustawiano w przedziale od 10 kV do 20 kV.

Obrazowanie techniką SEM wykonywano na powierzchni przełomu otrzymanych próbek, bez uprzedniego ich polerowania lub szlifowania. Przed pomiarem, próbki poddawane były wygrzewaniu w temperaturze 570 K (~300°C) przez 12 godzin, po czym ich powierzchnię pokrywano warstwą złota o grubości 15 nm techniką napyłania próżniowego. Pokrycie dobrze przewodzącym metalem powierzchni próbki zapobiegało jej elektrostatycznemu ładowaniu, które w przypadku próbek nie pokrytych, powodowało silne rozmywanie się obrazu.

Analizę EDS przeprowadzono z wykorzystaniem odpowiedniego modułu wbudowanego w wyżej wymieniony mikroskop. Napięcie przyspieszające elektronów w pomiarach EDS wynosiło 20 kV. Analizę chemiczną otrzymanego spektrum przeprowadzano na bieżąco za pomocą dostarczonego przez producenta dedykowanego oprogramowania.

### 3.3.3 XPS

Pomiary XPS wykonano za pomocą spektrometru fotoelektronów firmy Oxford Instruments wyposażonego w źródło promieniowania X w postaci anody magnezowej oraz 128-kanalowy kolektor fotoelektronów. Do otrzymywania promieniowania rentgenowskiego wykorzystano napięcie rozpędzające 15 kV przy 300 w mocy anody. Próżnia w komorze pomiarowej utrzymywana była poniżej  $1.1 \times 10^{-11}$  Bara.

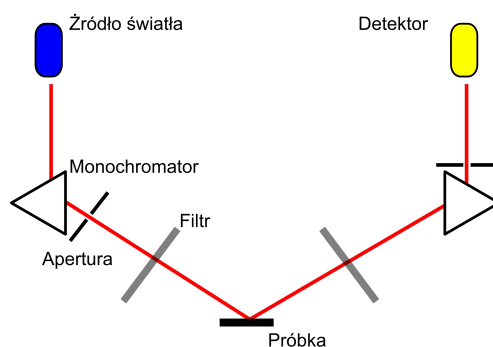
Położenie punktów pomiarowych było analizowane w odniesieniu do maksimum emisji fotoelektronów przypadającego dla powłoki węgla C1s na 284.8 eV energii wiązania [64]. Energia kinetyczna fotoelektronów mierzona była za pomocą półkulistego analizatora, którego energię przejścia ustawiono na 50 eV.

Analizę widm przeprowadzono z wykorzystaniem dedykowanego oprogramowania CASA XPS. Wybrano algorytm Shirley'ego do odejmowania wpływu tła na pomiar. Pasma emisji fotoelektronów dopasowywano za pomocą metody najmniejszych kwadratów wybierając za kształt idealnego pasma funkcję opisaną jako sumę funkcji Gaussa(70)-Lorentza(30).

### 3.3.4 Fotoluminescencja

Do pomiarów widma fotoluminescencji wykorzystano jednowiązkowy spektrofotometr Perkin-Elmer LS55 z ksenonową lampą wyładowczą jako źródłem wiązki pobudzającej. Emitowana ze źródła wiązka przechodziła przez nastawny monochromator, następnie przez filtr pochłaniający pewien zakres promieniowania i padała na próbkę. Emitowane przez próbkę promieniowanie przechodząc przez drugi nastawny monochromator trafiało do detektora analizującego natężenie wiązki emitowanej. Schemat przebiegu wiązki pokazano na rysunku 3.2.

Szerokość przesłony wiązki padającej i odbitej ustawiono na 5  $\mu\text{m}$ . Skorzystano także z filtru wiązki wzbudzającej o długości fali odcięcia równej 515 nm. Widma emisji archiwizowano w zakresie od 515 nm do 750 nm z rozdzielczością 0,5 nm i szybkością 100 nm/min. Przed



Rysunek 3.2: Schemat przebiegu wiązki światła w spektrometrze Perkin-Elmer LS55 podczas pomiaru.

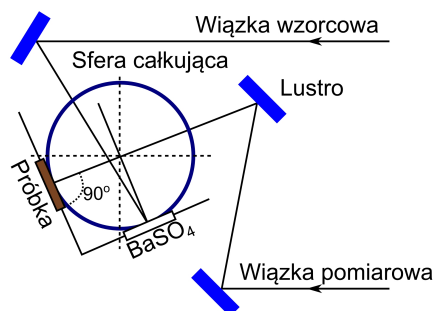


wykonaniem pomiarów widma fotoemisji, korzystając z podobnych ustawień (zakres od 350 nm do 550 nm), zbadano widmo absorpcji, na podstawie którego wybrano długość promieniowania pobudzającego na 415 nm.

Próbki do pomiarów przygotowano w ten sposób, że fragmenty otrzymanego szkła zmielono, a następnie wymieszano w stosunku masowym 1:1, także dokładnie mieląc, ze sproszkowanym KBr. Otrzymaną mieszaninę wsypywano do matrycy ze stali nierdzewnej o średnicy 12 mm, a następnie prasowano pod naciskiem 690 kPa, aż do otrzymania zwartych pastylek o grubości około 1 mm. Tak przygotowane próbki mierzono korzystając z interfejsu dedykowanego do płaskich próbek.

### 3.3.5 Absorpcja w świetle widzialnym

Ze względu na silną absorpcję otrzymanych próbek, uniemożliwiającą pomiar technikami transmisyjnymi, zdecydowano się na pomiar techniką DRS (ang. diffusive reflectance spectra). Metoda polega na pomiarze widma absorpcji wiązki odbitej od powierzchni próbki. Probki do pomiarów przygotowane były w postaci proszków.



Rysunek 3.3: Schemat przebiegu wiązki pomiarowej i referencyjnej światła w spektrometrze Shimadzu UV-2600 wyposażonego w sferę całkującą.

Pomiar widma absorpcji światła widzialnego przeprowadzono korzystając z dwuwiązkowego spektrometru Shimadzu UV-2600 w zakresie od 280 nm do 750 nm (co odpowiada liczbom falowym od  $35000\text{ cm}^{-1}$  do  $13000\text{ cm}^{-1}$ ). Widma archiwizowane były z rozdzielczością 0,5 nm. Materiał badany oraz materiał odniesienia umieszczone były na ścianach sfery całkującej. Jako źródło wiązki pomiarowej wykorzystano lampę halogenową, z której wydzielano światło o zadanej długości fali dzięki zastosowaniu nastawnego monochromatora. Następnie wiązka światła ulegała rozdzielaniu i jedna z nich kierowana była na próbkę dokładnie pod kątem  $0^\circ$ , tak by wiązka odbita pokrywała się dokładnie z wiązką padającą (opuszczając tym samym przestrzeń sfery całkującej), podczas gdy druga kierowana była na materiał odniesienia jakim był siarczan baru ( $BaSO_4$ ) pod kątem  $5^\circ$ . W ten sposób rejestrowany przez sferę całkującą sygnał składał się zawsze z części rozproszonej na badanej próbce oraz rozproszonej i odbitej na próbce wzorcowej. Otrzymany wynik prezentowany był w postaci natężenia światła odbitego od próbki w stosunku do natężenia światła odbitego przez siarczan baru. Na rysunku 3.3 zaprezentowano ideowy schemat układu pomiarowego.

W wyniku pomiaru otrzymano zależność intensywności rozproszonej wiązki światła od powierzchni sproszkowanej próbki w funkcji długości padającej fali, którą następnie przeliczono zgodnie z transformatą Kubelka-Munka [65] na widmo absorpcji promieniowania widzialnego.



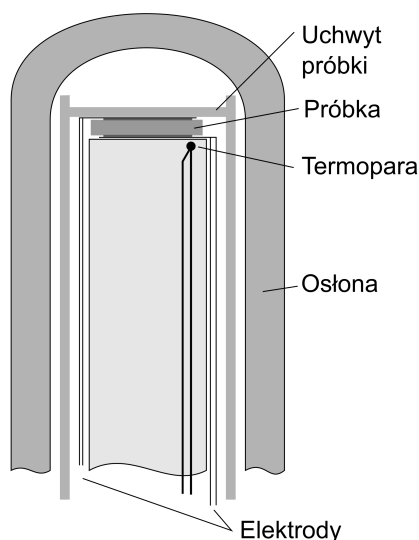
### 3.4 Pomiary skaningowej kalorymetrii różnicowej i termograwimetryczne

W celu określenia temperatury przejścia szklistego skorzystano z urządzenia Netzsch STA 449 F1. Pomiary wykonywano na sproszkowanych próbkach o masie od 3,5 do 4,5 mg. Jako naczynia pomiarowe wykorzystywano tygle ze stopu platyny i rodu (98% Pt i 2% Rh). Proces grzania i chłodzenia odbywał się w atmosferze syntetycznego powietrza (20% O<sub>2</sub> i 80% N<sub>2</sub>) o przepływie 50 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. Szybkość grzania ustalono na 15 Kmin<sup>-1</sup> w zakresie temperatury od 400 K do 1150 K. W trakcie przeprowadzanego pomiaru różnicowej kalorymetrii skaningowej rejestrowana była zmiana masy próbki, co w dalszej części pracy prezentowane jest jako pomiar termograwimetryczny (TG).

### 3.5 Badanie właściwości elektrycznych - spektroskopia impedancyjna

Pomiary spektroskopii impedancyjnej przeprowadzono korzystając z analizatora Alpha-A firmy NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co.. Urządzenie to działa na zasadzie pomiaru amplitudy odpowiedzi i przesunięć fazowych z rozdzielczością sięgającą 0,001° kąta fazowego i 10<sup>-5</sup> maksymalnej amplitudy sygnału. Analizator impedancji pozwala na pomiary próbek o rezystancji od 1 mΩ do 10<sup>15</sup> Ω oraz pojemności od 10<sup>-15</sup> do 1 F z niepewnością poniżej 0,08%. Zakres sterowania częstotliwością sięga od 3 · 10<sup>-5</sup> Hz do 4 · 10<sup>7</sup> Hz z niepewnością nie przekraczającą 0,03%. Analizator sterowany był poprzez dedykowane oprogramowanie komputerowe WinDETA (NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co.).

Do kontroli temperatury wykorzystano, dostarczone także przez NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co., stanowisko badawcze Novotherm-HT kompatybilne z dedykowanym oprogramowaniem WinDETA oraz analizatorem Alpha-A. Zgodnie ze schematem pokazanym na rysunku 3.4, próbka umieszczana była pomiędzy dwiema elektrodami wykonanymi z siatki platy-



Rysunek 3.4: Schemat przedstawiający układ komory pomiarowej spektrometru impedancyjnego.

nowej. Próbkę do pomiarów przygotowano w następujący sposób: odlane pastylki szlifowano, a następnie polerowano za pomocą papieru ściernego aż do otrzymania próbki o dwóch płaskich i równoległych do siebie powierzchniach, natomiast grubości poniżej 1 mm; następnie na wypolerowane powierzchnie napyłano w warunkach próżniowych 30 nm warstwę złota o średnicy od 9 mm do 15 mm, czyli o średnicy większej niż średnica siatek platynowych. Całość umieszczano na końcu zaślepionej alundowej rury pełniącej rolę podstawy, a następnie zamykano w drugą alundową rurę pełniącą rolę osłony. Na końcu, komorę pomiarową osłaniano ekranującym zewnętrzną zmianę pola elektrycznego płaszczem stalowym. Temperatura w pobliżu próbki kontrolowana była za pomocą termopary typu Pt/PtRh. Tak wykonaną komorę pomiarową grzano w elektrycznym piecu rurowym o orientacji pionowej.

Próbki badano w szerokim zakresie temperatur zaczynając od 445 K do 760 K w wybranych temperaturach (490 K, 535 K, 550 K, 595 K, 610 K, 655 K, 670 K, 715 K), a następnie chłodząc do 445 K z krokiem co 15 K. Na każdym kroku stabilizowano temperaturę próbki przez 30 min w celu upewnienia się, że próbka w całej objętości ma jednakową temperaturę. Warunki stabilizacji temperatury w komorze pomiarowej przyjęto następujące: maksymalna wartość pochodnej temperatury po czasie musiała być niższa niż 0,2 K/min, a temperatura musiała przez co najmniej 60 sekund mieścić się przedziale  $\pm 0,2$  K od zadanej wartości. Czas 25 min od stabilizacji temperatury w komorze do ustabilizowania temperatury na próbce został dobrany na etapie wstępnych badań metodą doświadczalną, przyjmując za czas osiągnięcia jednorodnej temperatury przez próbkę zmianę jej impedancji w czasie 10 min o mniej niż 1%.

Analizę przeprowadzono w szerokim zakresie częstotliwości od  $10^{-2}$  Hz do  $10^6$  Hz. Zakres podzielono na 51 punktów pomiarowych oddalonych tak, że częstotliwość każdego następnego była 1.45 krotnością poprzedniego. Przed każdą serią pomiarów, urządzenie było kalibrowane za pomocą rezystora wzorcowego o wartości 100  $\Omega$ .

## Rozdział 4

# Struktura materiału

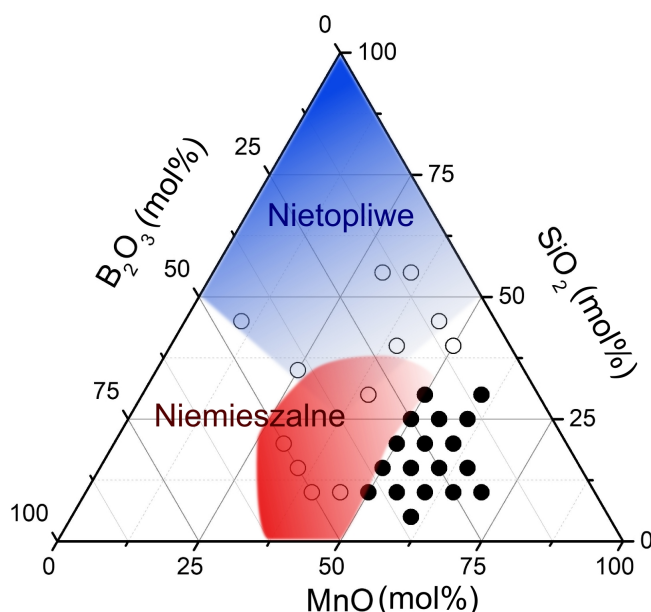
W poniższym rozdziale zaprezentowano wyniki pomiarów gęstości, DSC, XPS, XRD, SEM, optycznego widma fotoluminescencyjnego i absorbancji w zakresie światła widzialnego. W oparciu o literaturę podjęto próbę określenia struktury poszczególnych próbek, oraz najbliższego otoczenia atomów manganu uwzględniając przy tym analizę ich stopnia utlenienia.

### 4.1 Ocena zakresu szklotwórczego

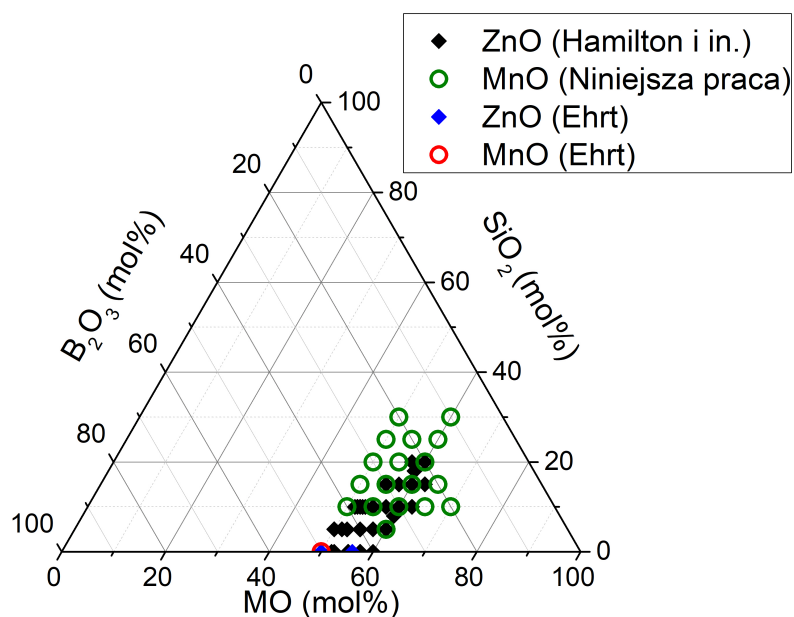
Szkła, które otrzymano charakteryzowały się połyskującym czarnym kolorem i gładką powierzchnią. Podobnie wyglądały ich przełomy. Różnica barwy pomiędzy poszczególnymi próbkami obserwowana była dopiero, gdy fragmenty pastylek zostały zmielone. Wówczas, proszek przybierał barwę od jasnobrązowej dla próbek o zawartości 50 mol% MnO, do ciemnobrązowej (niemal czarnej) dla próbki 70.10.20.

Trójskładnikowy układ  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  z zaznaczonymi obszarami, w których mieszanina tlenków wykazywała niemieszalności cieczy na etapie topienia i częściowej lub całkowitej nietopliwości do temperatury  $1350^\circ\text{C}$  (1623 K) przedstawiono na rysunku 4.1. W niniejszej pracy próby otrzymania szkła o zawartości tlenu boru(III) powyżej 50 mol% skutkowały pojawianiem się na powierzchni próbek białej warstwy, którą łatwo było oderwać od pozostałej ciemnej części. W trakcie procesu wygrzewania w temperaturze 570 K biała warstwa obserwowana na powierzchni próbek ulegała mięknieniu, powodując przyklejanie się próbek do podłoża, co wskazywało na jej bardzo niską temperaturę przejścia szklistego. Podobną separacją faz zaobserwowano w pracach Ehrt i in. oraz Möncke i in. [7, 20, 66], w których podobną warstwę udało się ją zidentyfikować jako amorficzny tlenek boru. Mając na uwadze niską temperaturę mięknienia, białą barwę, oraz doniesienia innych badań uznano, że widoczna warstwa powierzchniowa otrzymanego szkła składa się głównie z tlenu boru(III). Tymczasem, próbki o zawartości  $\text{SiO}_2$  powyżej 30 mol% ulegały tylko częściowemu topnieniu lub wyraźnie krystalizowały na etapie chłodzenia. Z powodu wielofazowości lub krystaliczności wymienione wyżej próbki były poza obszarem dalszego zainteresowania.

W literaturze można znaleźć informację, że trójskładnikowe mieszaniny tlenków  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  charakteryzują się ograniczoną mieszalnością w fazie ciekłej. W zależności od proporcji składników podział może następować, albo na fazę  $\text{B}_2\text{O}_3$  i mieszaninę pozostałych tlenków, gdy przekroczony zostanie udział 50 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$  w całości [7, 66]; albo na fazę bogatą w MnO i bogatą w  $\text{SiO}_2$ , gdy zawartość  $\text{SiO}_2$  przekracza 50 mol%, a MnO - 4 mol% [20, 25, 67–69]. W przytoczonych pracach zaobserwowano także zmniejszanie się tendencji do separacji fazowej



Rysunek 4.1: Nominalne składy chemiczne sprawdzonych naważek wyrażone w mol%. Symbolem ● oznaczono próbki makroskopowo jednorodne, a przez ○ pozostałe próbki.



Rysunek 4.2: Skład chemiczny otrzymanych w postaci szkła próbek w ramach badań Hamiltona i in. [19], Ehrt [7] oraz niniejszej pracy.

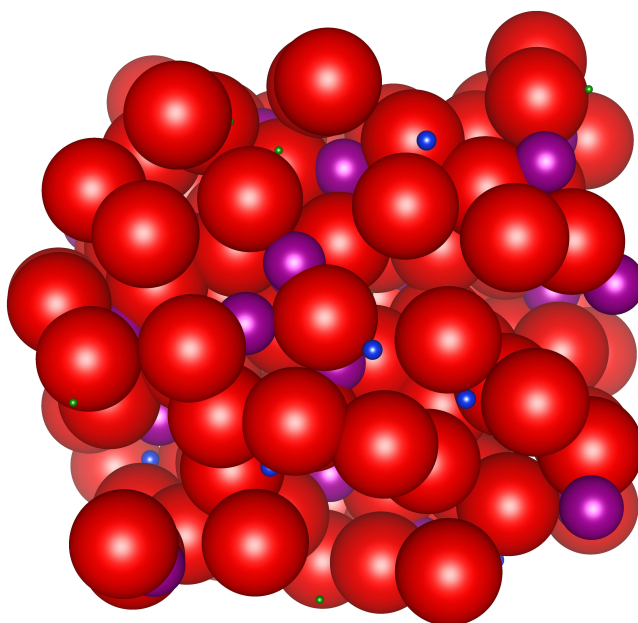
podczas dodawania do mieszaniny tlenków metali alkalicznych. Tymczasem, w ramach niniejszej pracy, wykazano że otrzymanie materiału optycznie jednorodnego o zawartości manganu mieszczącej się pomiędzy 50 mol% a 70 mol%, pomimo niewykorzystania do jego przygotowania tlenków metali alkalicznych, jest możliwe. Zatem okazuje się, że wbrew wnioskowi płynącemu z prac [7, 20, 25, 66–69] możliwe jest otrzymanie jednorodnego szkła szkła  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , o ile zawartość tlenku manganu w mieszaninie tlenków wynosi co najmniej 50 mol%.

W literaturze nie ma informacji, by przed przed autorem niniejszej pracy ktokolwiek otrzy-

mał trójskładnikowe szkło  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . Spośród układów podobnych, próbie otrzymania w postaci amorficznej, poddano układy takie jak  $\text{CoO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , otrzymane przez McMillana [4], oraz  $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  przez Hamiltona [19]. Wyniki wymienionych prac wykazały, że próbki w postaci szkła udało się otrzymać wyłącznie w układach  $\text{CoO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . Przy czym, te pierwsze udało się otrzymać wyłącznie dla składu  $40\text{CoO-}10\text{SiO}_2\text{-}50\text{Al}_2\text{O}_3$  [4, 19].

Porównanie zakresu składów chemicznych dla których obserwuje się całkowite mieszanie tlenków w temperaturze wytopu ( $1330^\circ\text{C}$ ) dla trójskładnikowego układu  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  z układem  $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  i  $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  przedstawiono na wykresie 4.2. W zakresie od 50 do 65 mol% MO ( $\text{M} = \text{Zn, Mn}$ ), od 0 do 30 mol%  $\text{SiO}_2$  oraz od 10 do 50 mol% obserwuje się możliwość otrzymania szkła w postaci jednorodnego optycznie materiału, zarówno w przypadku zastosowanie manganu jak i cynku w roli metalu przejściowego. Czynnikiem mogącym odgrywać tu decydującą rolę jest stosunek promienia jonowego atomu metalu przejściowego do pozostałych. Dla  $\text{Mn}^{2+}$  wynosi on  $0,83 \text{ \AA}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  -  $0,72 \text{ \AA}$ , podczas gdy dla  $\text{B}^{3+}$  -  $0,11 \text{ \AA}$ , a  $\text{Si}^{4+}$  -  $0,26 \text{ \AA}$  [70]. Wielkość jonów  $\text{Si}^{4+}$  oraz  $\text{B}^{3+}$  względem jonów  $\text{Mn}^{2+}$  oraz  $\text{Zn}^{2+}$  jest kilukrotnie mniejsza, zatem istnieje możliwość, że wbudowując się w sieć tlenku metalu przejściowego powodują jej zaburzenie wystarczające by zmniejszyć jej zdolność do krystalizacji.

Na rysunku 4.3 przedstawiono przykładową wizualizację struktury szkła 60.20.20. Widać na niej dokładnie występującą różnicę pomiędzy wielkością jonów  $\text{Mn}^{2+}$ , a  $\text{Si}^{4+}$  oraz  $\text{B}^{3+}$ . Rysunek otrzymany za pomocą programów *Virtual Nano Lab* [71] oraz *Vesta 3* [72]. Za pomocą pierwszego wygenerowano 116 atomów odpowiadających składowi chemicznemu próbki 60.20.20 rozmieszczonych losowo w przestrzeni. Następnie korzystając z symulacji opartej na dynamice molekularnej zoptymalizowano przestrzenne rozmieszczenie atomów w temperaturze 700 K (zastosowano potencjały dostępne w bibliotece oprogramowana *Virtual Nano Lab* [71]).



Rysunek 4.3: Wizualizacja struktury szkła 60.20.20, gdzie kolorem fioletowym zaznaczono jony  $\text{Mn}^{2+}$ , niebieskim  $\text{Si}^{4+}$ , zielonym  $\text{B}^{3+}$ , a czerwonym  $\text{O}^{2-}$ . Wielkość sfer obrazujących poszczególne jony dobrano w taki sposób, by zachować stosunek ich promieni jonowych.

Otrzymań w ten sposób komórkę atomową zobrazowano za pomocą programu *Vesta 3* [72].

Występowanie szerokiego zakresu szklotwórczego dla układów z MnO i ZnO może sugerować, że dla tlenków innych metali ziem przejściowych o podobnych cechach (poziomie utlenienia i promieniu jonowym) jak np. FeO, CdO lub NiO, obserwowany będzie podobny zakres składów chemicznych, dla których możliwe jest otrzymanie jednorodnego optycznie szkła. Jednakże dotychczas brakuje doniesień o próbie ich otrzymania.

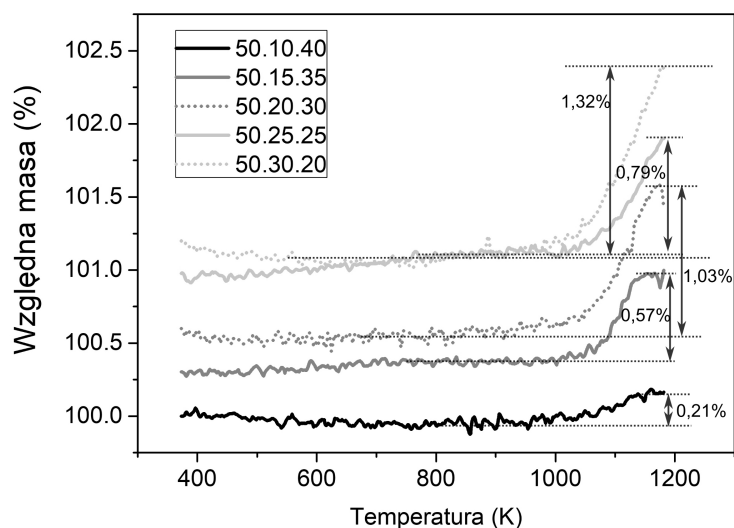
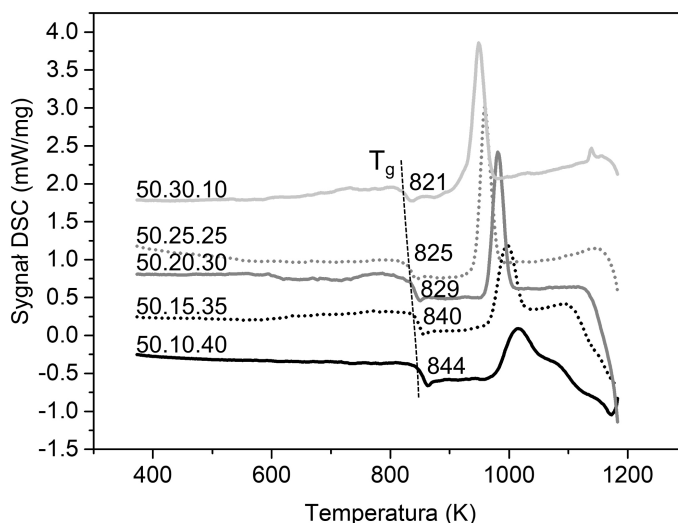
Na wykresie 4.2 widać wyraźnie, że zakres otrzymywania szkła z manganem jest znacznie szerszy od tego z cynkiem. Może być to spowodowane faktem, że mangan charakteryzuje się większym promieniem jonowym, a przez to w puste przestrzenie pomiędzy atomami sieci MnO łatwiej mogą wbudować się pozostałe pierwiastki. Drugą możliwością jest tworzenie się w sieci tlenkowej dodatkowych zaburzeń sieci atomowej związanych z występowaniem manganu na dwóch stopniach utlenienia poszerzających zakres szklotwórczy mieszaniny MnO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w stosunku do ZnO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 4.2 Właściwości termiczne

Spośród przygotowanych szkieł dwie serie próbek zawierające 50 mol% oraz 60 mol% MnO poddano analizie termicznej DSC oraz TG. Krzywe odzwierciedlające zmianę sygnału DSC oraz masy wraz z temperaturą przedstawiono kolejno dla próbek serii (50.) i (60.) na rysunkach

Tabela 4.1: Parametry otrzymanych próbek: gęstość, średnią odległość pomiędzy jonami Mn ( $R_{Mn-Mn}$ ), temperaturę przejścia szklistego  $T_g$  i względną maksymalną zmianę masy podczas pomiaru DSC.

| L. p. | MnO <sub>2</sub><br>mol% | SiO <sub>2</sub><br>mol% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>mol% | Gęstość<br>g/cm <sup>3</sup> | $R_{Mn-Mn}$<br>Å | $T_g$<br>K | $\Delta m$<br>% |
|-------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------|------------|-----------------|
| 1     | 50                       | 10                       | 40                                    | 2,47                         | 4,54             | 844        | 0,21            |
| 2     | 50                       | 15                       | 35                                    | 3,14                         | 4,18             | 840        | 0,57            |
| 3     | 50                       | 20                       | 30                                    | 3,42                         | 4,05             | 829        | 1,03            |
| 4     | 50                       | 25                       | 25                                    | 3,45                         | 4,03             | 825        | 0,79            |
| 5     | 50                       | 30                       | 20                                    | 3,34                         | 4,06             | 821        | 1,32            |
| 6     | 55                       | 10                       | 35                                    | 3,46                         | 3,93             | -          |                 |
| 7     | 55                       | 15                       | 30                                    | 3,50                         | 3,90             | -          |                 |
| 8     | 55                       | 20                       | 25                                    | 3,32                         | 3,96             | -          |                 |
| 9     | 55                       | 25                       | 20                                    | 2,88                         | 4,15             | -          |                 |
| 10    | 60                       | 05                       | 35                                    | 3,06                         | 3,99             | 816        | 0,56            |
| 11    | 60                       | 10                       | 30                                    | 3,32                         | 3,87             | 813        | 0,32            |
| 12    | 60                       | 15                       | 25                                    | 3,42                         | 3,82             | 812        | 0,99            |
| 13    | 60                       | 20                       | 20                                    | 3,15                         | 3,92             | 808        | 1,54            |
| 14    | 60                       | 25                       | 15                                    | 3,61                         | 3,74             | 811        | 1,95            |
| 15    | 60                       | 30                       | 10                                    | 3,55                         | 3,75             | 815        | 1,61            |
| 16    | 65                       | 10                       | 25                                    | 3,56                         | 3,68             | -          |                 |
| 17    | 65                       | 15                       | 20                                    | 3,93                         | 3,55             | -          |                 |
| 18    | 70                       | 10                       | 20                                    | 3,76                         | 3,53             | -          |                 |

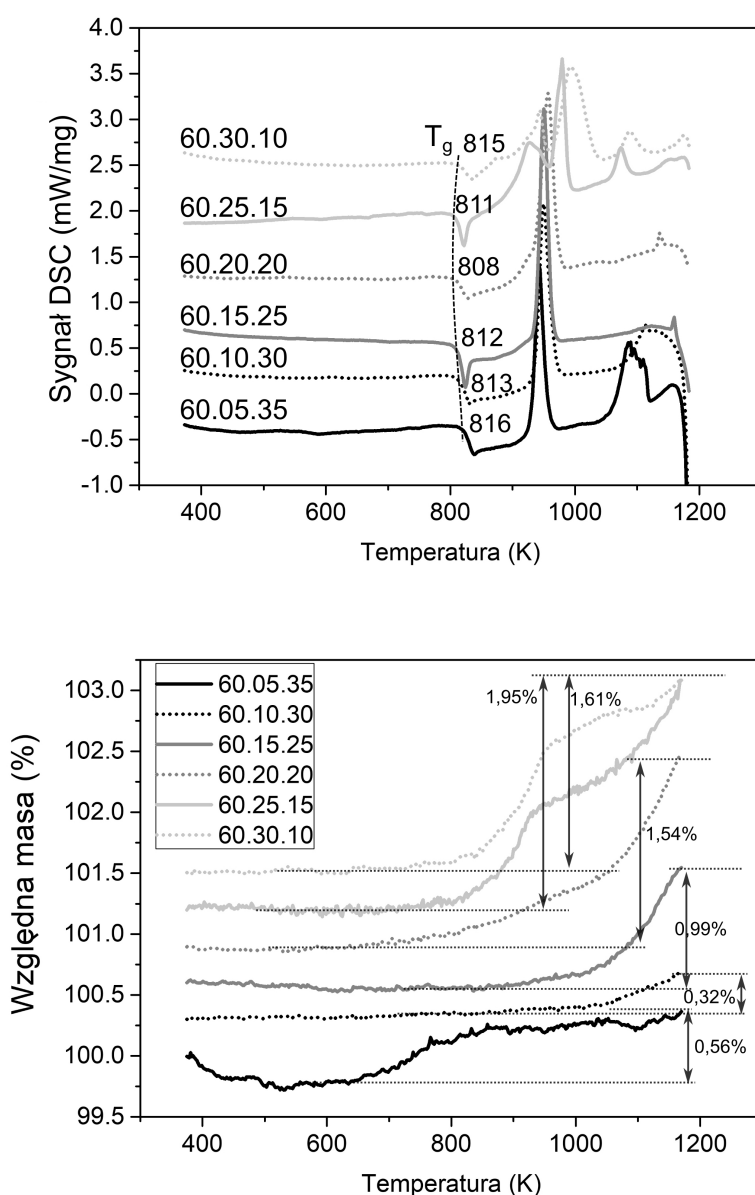


Rysunek 4.4: Wykres sygnału DSC oraz masy próbki szkła serii 50.x.(50-x) w funkcji temperatury.

4.4 i 4.5. Na wykresach można wyróżnić przejście szkliste występujące w zakresie temperatury od 820 K (550°C) do 840 K (570°C) dla serii (50.), przy czym temperatura przejścia maleje ze wzrostem zawartości tlenu krzemu. W szkłe serii (60.) temperatura przejścia szklistego ( $T_g$ ) zmienia się od 811 K (540°C) do 825 K (553°C), a najniższe wartości osiąga dla szkła 60.15.25 oraz 60.25.15, zaś najwyższe dla 60.05.35 i 60.30.10. Na większości wykresów przejściom szklistym towarzyszy niewielki ale ostry sygnał endotermiczny o powierzchni odpowiadającej wartości do kilku J/g. Jest to często obserwowany efekt w szklach, których pomiar odbywa się po raz pierwszy od wytopu lub po długim czasie od poprzedniego pomiaru [73]. Obecność tego przejścia endotermicznego tłumaczy się jako uelastycznienie niektórych cząsteczek (na przykład poprzez zerwanie niektórych wiązań), co prowadzi do pochłonięcia energii cieplnej właśnie rzędu kilku J/g [73].

Na krzywych termogravimetrycznych (rysunki 4.4b i 4.5b), można dostrzec delikatny wzrost masy próbek (sięgający do dwóch procent), gdy ich temperatura rośnie od 400 K do 1050 K, przy czym początek wzrostu pokrywa się z temperaturą  $T_g$ . W literaturze [74] można znaleźć informację, że tlenek boru w sposób ciągły ulega parowaniu nie tylko podczas wytopu, ale również





Rysunek 4.5: Wykres sygnału DSC oraz masy próbki szkła serii 60.x.(40-x) w funkcji temperatury.

na skutek wygrzewania, zwłaszcza gdy proces przebiega w temperaturach powyżej 1300 K. Jednakże wyniki nadań podobnego szkła gdzie zamiast MnO wykorzystano ZnO) Hamiltona i in. [19] nie wykazują zmiany jego nominalnego składu chemicznego o więcej niż 1 mol% od założonego. W obserwowanym materiale, masa próbek nieznacznie wzrasta, zatem jeśli następowałoby odprowadzanie tlenku boru, to absorpcja gazów z otoczenia musiałaby być wyraźnie intensywniejsza, co prawdopodobnie widoczne byłoby jako zmiana sygnału na krzywej DSC. Ponieważ nie zaobserwowano sygnału egzo- lub endotermicznego powiązanego z przyrostem masy próbek, uznano iż za zmianę masy odpowiada wyłącznie proces absorpcji gazów z otoczenia.

Spośród składników badanego szkła wyłącznie mangan może ulec procesowi utleniania (ze stanu  $Mn^{2+}$  do stanu  $Mn^{3+}$  lub  $Mn^{4+}$ ), co wymaga wbudowania się jonów tlenu ( $O^{2-}$ ) by zachować całkowitą obojętność ładunku. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia molowego



SiO<sub>2</sub> w zakresie jednej serii, jest obserwowany coraz silniejszy przyrost masy próbki (tabela 4.1). Efekt ten może wynikać ze wzrostu stężenia atomowego manganu w próbce, gdyż podstawienie jednej cząsteczki SiO<sub>2</sub> w miejscu B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zmniejsza łączną ilość atomów sieci o 2.

Zgodnie z pracą Muana [23] dowolny tlenek manganu poddany działaniu temperatury powyżej 805 K w atmosferze o ciśnieniu parcjale tlenku  $p_{O_2} = 0,21$  atm dąży poprzez przemianę redoks do postaci Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W tym świetle interesujący jest fakt, że wraz z przekroczeniem temperatury  $T_g$  w serii (60.) (~850 K) obserwowany jest początek przyrostu masy, podczas gdy w serii (50.) taki proces zauważalny jest dopiero po przekroczeniu 1050 K. W przypadku szkieł o składach 60.15.25, 60.20.20, 60.25.15 i 60.30.10 zauważalny jest szybszy przyrost masy w temperaturze 920 K któremu towarzyszy słaba zmiana sygnału DSC w kierunku egzotermicznym. Najintensywniej występuje ona w próbkach 60.25.15 i 60.30.10, czyli tam, gdzie zawartość tlenku boru jest najmniejsza. Towarzyszące temu wydzielanie się energii może wynikać z zachodzenia procesu krystalizacji. Jako że intensywność tego sygnału rośnie ze spadkiem zawartości B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, można domniemywać, że obecność tlenku boru zmniejsza tendencję do utleniania się MnO. Pomimo zwiększonej szybkości przyrostu masy w temperaturze około 920 K, nadal ma on charakter ciągły aż do temperatury topnienia. Wskazuje to na powolne zachodzenie utleniania manganu w matrycy szkła, najpewniej ograniczonego dyfuzją tlenku, co tłumaczyłoby fakt widocznego przyrostu masy dopiero w okolicy temperatury  $T_g$ .

Powyżej temperatury  $T_g$ , w zależności od składu chemicznego szkła, dostrzec można nawet kilka sygnałów egzotermicznych oraz początek jednego endotermicznego. Nie ulega wątpliwości, że co najmniej jeden z sygnałów egzotermicznych jest sygnałem pochodzącym od procesu krystalizacji próbki, podczas gdy sygnał endotermiczny zaczynający się w okolicy 1150 K pochodził od procesu topnienia.

### 4.3 Densytometria

W tabeli 4.1 przedstawiono wyniki pomiaru gęstości próbek oraz obliczonej średniej odległości pomiędzy jonami Mn w materiale zgodnie z zależnością

$$R_{Mn-Mn} = \sqrt[3]{\frac{M_{prb} X_{MnO}}{d \cdot N_a}}, \quad (4.1)$$

gdzie  $M_{prb}$  to masa molowa próbki,  $d$  gęstość,  $X_{MnO}$  to ułamek molowy tlenku manganu, a  $N_a$  to liczba Avogadro. Można dostrzec, że najniższymi gęstościami (nawet 2,47 g/cm<sup>3</sup>) charakteryzują się próbki posiadające w swej strukturze najwięcej tlenku boru, natomiast największymi te zawierające najwięcej tlenku manganu. Widoczne jest także lokalne minimum gęstości odpowiadające próbkom 55.25.20 oraz 60.20.20.

Spadek ciężaru właściwego szkła związany ze wzrostem zawartości B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wynika z faktu, że atomy boru są znacznie lżejsze od pozostałych (masa atomowa wynosi 11 u) i zastąpienie przez niego atomu manganu lub krzemu w sposób oczywisty zmniejsza gęstość materiału. Nie jest jasne dlaczego w przypadku próbek 55.25.20 i 60.20.20 obserwuje się minimum gęstości, gdyż ani kolor, ani faktura powierzchni, ani badania XRD nie wykazały by te próbki odbiegały w sposób widoczny od pozostałych. Na rysunku 4.2 widać, że skład chemiczny próbek 55.25.20 i 60.20.20 pokrywa się z granicą zakresu szklotwórczego układu ZnO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19]. Możliwe zatem, że dla składów chemicznych odpowiadających tym próbkom ma miejsce powstawanie szczególnej struktury, będącej efektem organizowania się atomów w różne struktury prze-

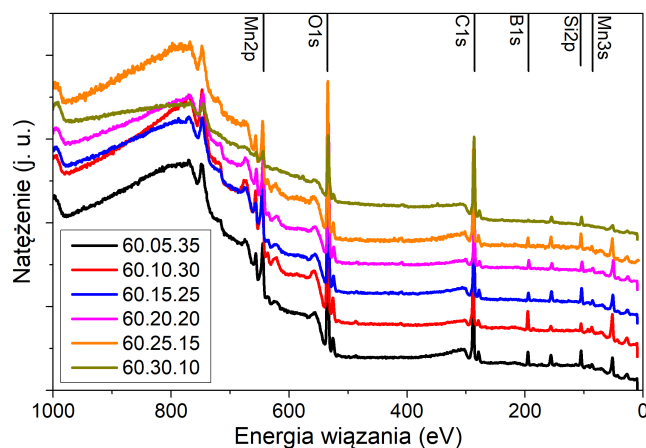
strzenne, których połączenie powoduje zmniejszenie gęstości upakowania atomów. Niestety, zakres pomiarów wykonanych w ramach niniejszej pracy nie pozwolił na zweryfikowanie tej hipotezy.

## 4.4 Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X

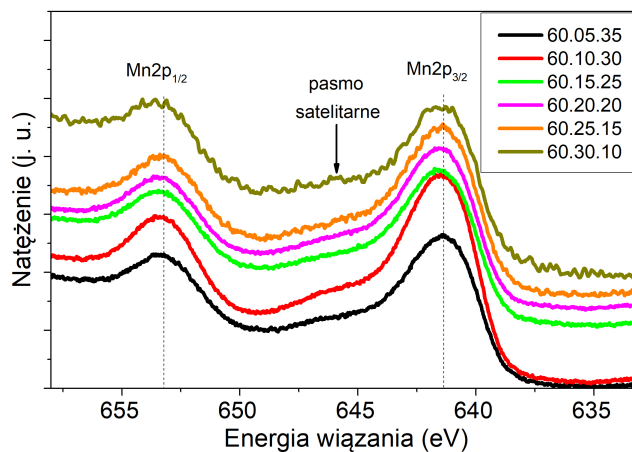
Na rysunku 4.6 przedstawiono widmo emisji XPS wykonane dla serii próbek 60.x.(40-x). Najsilniejsze pasma można zaobserwować w okolicach 642 eV odpowiadające elektronom z powłoki  $Mn2p_{3/2}$ , 654 eV -  $Mn2p_{1/2}$ , 532 eV -  $O1s$  [64], 284.8 eV -  $C1s$  [75], oraz 192 eV -  $B1s$  [76] (pasma oznaczane są jako  $En_j$ , gdzie  $E$  oznacza pierwiastek,  $n$  główną liczbę kwantową, a  $j$  poboczną liczbę kwantową powiększoną o spinową liczbę kwantową). Widoczne pasmo pochodzące od powłoki  $C1s$  wynika z obecności niewielkiej ilości dwutlenku węgla zaadsorbowanego na powierzchni próbki oraz od taśmy węglowej, do której próbki były przymocowane (ze względu na jego powszechną obecność w pomiarach XPS, przyjęło się je traktować jako pasmo referencyjne). W badanym zakresie możliwe do zaobserwowania są aż trzy pasma pochodzące od atomów manganu, jednak tylko te związane z powłoką elektronową  $Mn2p$  są wystarczająco silne by można było na nich oprzeć analizę.

Według Biesinger i in. [64] pasma emisji fotoelektronów  $Mn2p_{1/2}$  oraz  $Mn2p_{3/2}$  w tlenku manganu(II) i tlenku manganu(III) powinny być od siebie oddalone odpowiednio o 11.89 eV oraz 11.74 eV. Ponadto, spośród jonów manganu występujących na +2, +3, +4, +6 i +7 stopniu utlenienia, tylko te pierwsze ( $Mn^{2+}$ ) charakteryzują się obecnością pasma towarzyszącego.

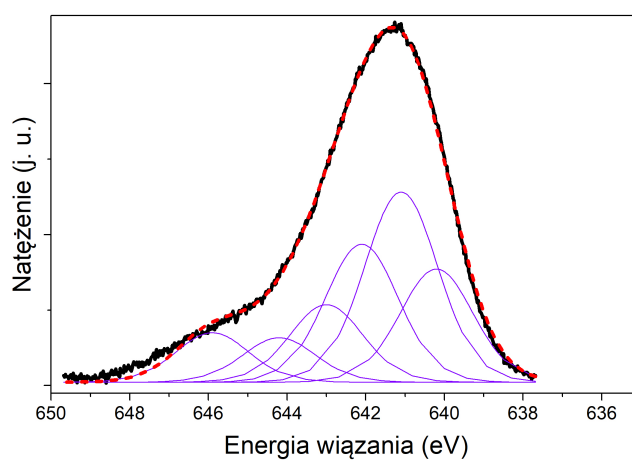
Na rysunku 4.7a pokazano widmo XPS z zakresu energii wiązania od 635 eV do 660 eV odpowiadającego występowaniu maksimów  $Mn2p_{3/2}$  i  $Mn2p_{1/2}$ . Przedstawione widmo zostało otrzymane poprzez odjęcie od rzeczywistego sygnału wartości tła przybliżonego metodą Shirley'a [77]. Różnica położenia maksimów pasm  $Mn2p_{1/2}$  oraz  $Mn2p_{3/2}$  na osi opisującej energię wiązania fotoelektronów została oszacowana jako  $11.88 \pm 0.11$  eV. Pasma o niższej energii wiązania wykazuje niesymetryczny kształt, co związane jest ze złożeniem  $Mn2p_{3/2}$  z sześciu mniejszych pasm, w tym tak zwanego towarzyszącego (satelarnego) występującego po stronie wyższych energii wiązania głównego pasma.



Rysunek 4.6: Widmo emisji XPS próbek serii 60.x.(40-x).



(a) Zakres odpowiadający energii pasma  $Mn2p_{1/2}$  i  $Mn2p_{3/2}$ .



(b) Zakres odpowiadający energii pasma  $Mn2p_{3/2}$ .

Rysunek 4.7: Intensywność sygnału XPS pochodzącego od (a) powłoki  $Mn2p$  w funkcji energii wiązania elektronu próbek serii 60.x.40-x oraz (b) fragment widma dla próbki 60.20.20 po odjęciu sygnału tła z zaznaczonymi sześcioma pasmami składowymi.

W celu przeprowadzenia dokładnego oszacowania stosunku  $[Mn^{2+}]/([Mn^{2+}] + [Mn^{3+}])$  przeprowadzono dopasowanie pasma  $Mn2p_{3/2}$  za pomocą sześciu pojedynczych pasm składowych.

Tabela 4.2: Stosunek zawartości jonów manganu  $Mn^{2+}$  do całkowitej ich liczby ( $C$ ) obliczony na podstawie pomiarów XPS. Liczbą w nawiasie oznaczono niepewność otrzymanego wyniku.

| $MnO_2$<br><i>mol%</i> | $SiO_2$<br><i>mol%</i> | $B_2O_3$<br><i>mol%</i> | $C$<br>% |
|------------------------|------------------------|-------------------------|----------|
| 60                     | 05                     | 35                      | 81(2)    |
| 60                     | 10                     | 30                      | 84(3)    |
| 60                     | 15                     | 25                      | 77(2)    |
| 60                     | 20                     | 20                      | 88(2)    |
| 60                     | 25                     | 15                      | 69(5)    |
| 60                     | 30                     | 10                      | 76(4)    |

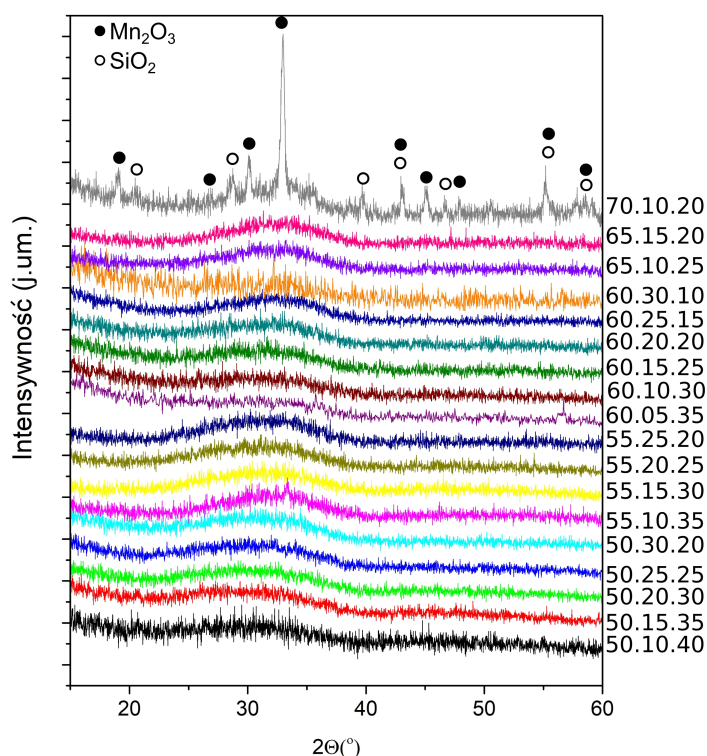
W celu zminimalizowania liczby swobody procesu dopasowywania położenie pasm składowych, jak i ich szerokości połówkowe przyjęto za Biesingerem i in. [64]. Za pomocą otrzymanej na podstawie dopasowania pasma  $Mn2p_{3/2}$  (przykładowe dopasowanie pokazano na rysunku 4.7b) względnej powierzchni pasma towarzyszącego ( $P_{szkło}$ ) obliczono ułamek  $[Mn^{2+}]/([Mn^{2+}] + [Mn^{3+}])$  według równania

$$c = \frac{Mn^{2+}}{[Mn^{2+}] + [Mn^{3+}]} = \frac{P_{szkło}}{P_{wzorzec}}, \quad (4.2)$$

gdzie przez  $P_{wzorzec}$  przyjęto względną powierzchnię pasma towarzyszącego otrzymaną dla MnO przez Biesingera i in. [64]. Uzyskane w ten sposób wyniki (tabela 4.2) jednoznacznie wskazują na dominujący udział jonów  $Mn^{2+}$  (od 69% do 88%), przy udziale jonów na trzecim stopniu utlenienia wahającym się od 12% do 31 %.

## 4.5 Dyfrakcja rentgenowska

Wykresy XRD otrzymanych próbek przedstawiono na rysunku 4.8. W przypadku większości próbek nie zaobserwowano występowania refleksów dyfrakcyjnych odpowiadających obecności fazy krystalicznej. Wyjątek od powyższej obserwacji stanowi próbka 70.10.20, gdzie widoczna jest seria wzmocnień. Korzystając z oprogramowania HighScore [63] wykazano, że ich położenie odpowiada obecności krystalicznego tlenku manganu(III) i tlenku krzemu(IV) o strukturze kwarcu. Niski stosunek intensywności refleksów dyfrakcyjnych do tła wskazuje na niewielki udział fazy krystalicznej w próbce 70.10.20. Ze względu na jednorodny wygląd próbki oraz niewielką zawartość fazy krystalicznej, nie wykluczono jej z dalszych pomiarów.



Rysunek 4.8: Wykres pomiaru XRD próbek szkła z zaznaczonymi refleksami dyfrakcyjnymi pochodzącymi od fazy krystalicznej  $SiO_2$  (○) i  $Mn_2O_3$  (●) występującymi w próbce 70.10.20.

Na wszystkich dyfraktogramach można się dopatrzeć nieznacznego wzmocnienia sygnału w zakresie kątowym od  $2\Theta = 20^\circ$  do  $2\Theta = 36^\circ$ . W przypadku struktur krystalicznych, w tym zakresie powinny być obserwowane sygnały pochodzące od płaszczyzny (011)  $\text{SiO}_2$  ( $27^\circ$ ) oraz od płaszczyzny (222) tlenku manganu(III) ( $33^\circ$ ). Obecność tego wzmocnienia jest typowym zjawiskiem obserwowanym w ciałach amorficznych, a wynika z faktu, że w szkłe występuje uporządkowanie bliskiego zasięgu zbliżone do struktury krystalicznej.

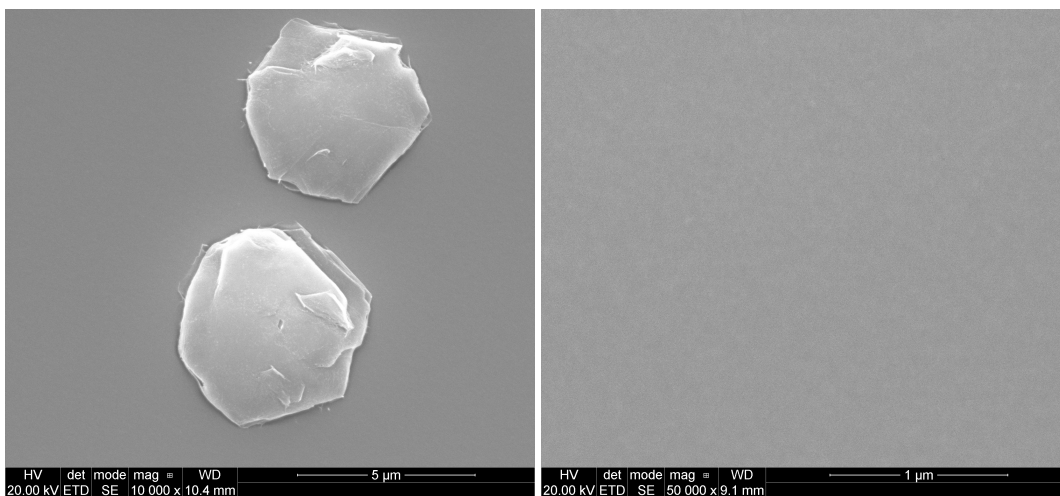
## 4.6 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Na serii zdjęć wykonanych techniką SEM (rysunki 4.9-4.12) pokazano zdjęcia przełomów próbek szkła odpowiadające każdemu składowi chemicznemu. Zdjęcia były wykonywane na próbkach, które wcześniej poddano wygrzewaniu w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  (573 K). Zaczynając od szkła zawierającego najmniej manganu, próbka:

- 50.10.40 wykazuje obecność oddalonych od siebie o średnio kilka  $\mu\text{m}$  (1-12  $\mu\text{m}$ ) wydzieleń krystalicznych o sześciokrotnej osi symetrii i średnicy sięgającej  $5\mu\text{m}$  charakterystycznych dla tlenku boru, poza tym próbka nie wykazywała obecności innych faz krystalicznych;
- 50.15.35 i 50.20.30 wykazują brak obszarów krystalicznych, przełomy próbek wyglądają na zupełnie jednorodne;
- 50.25.25 charakteryzuje się jednorodną strukturą, ale na zdjęciach o dużym powiększeniu można dostrzec obszary o średnicy około dziesięciu nanometrów nieznacznie wyróżniające się na tle szkła oddalone od siebie o kilka  $\mu\text{m}$ ;
- 50.30.20 charakteryzuje się obecnością okrągłych obszarów o średnicy około 1  $\mu\text{m}$ , przy czym, w niektórych można wyróżnić obszary składowe o średnicy około 0,4  $\mu\text{m}$ ;
- 55.10.35, 55.15.30 charakteryzują się strukturą jednofazową;
- 55.20.25 charakteryzuje się jednorodną strukturą, ale na zdjęciach o dużym powiększeniu można dostrzec obszary o średnicy około dziesięciu nanometrów nieznacznie wyróżniające się na tle szkła;
- 55.25.20 charakteryzuje się strukturą, w której można wyróżnić niewielkie obszary o średnicy od 20 nm do 100 nm oddalone od siebie o pojedyncze  $\mu\text{m}$ , nieznacznie wyróżniające się na tle szkła;
- 60.05.35 - 60.30.10 nie wykazują obecności fazy krystalicznej, jednakże na niektórych zdjęciach można dostrzec obszary o średnicy około 30 nm, nieznacznie wyróżniające się na tle szkła, występujące co kilka  $\mu\text{m}$ ;
- 65.10.25 i 65.15.20 charakteryzują się obecnością niewielkich obszarów różniących się od reszty szkła i rozproszonych w dużych odstępach, struktury te obserwowane są zwłaszcza przy krawędziach oraz pęknięciach próbki;
- 70.10.20 wykazuje obecność fazy krystalicznej w postaci podłużnych prostopadłościanów o przybliżonych wymiarach 40 nm szerokości i 250 nm długości, widoczne są także obszary o okrągłym kształcie i o średnicy od 20 do 40 nm.

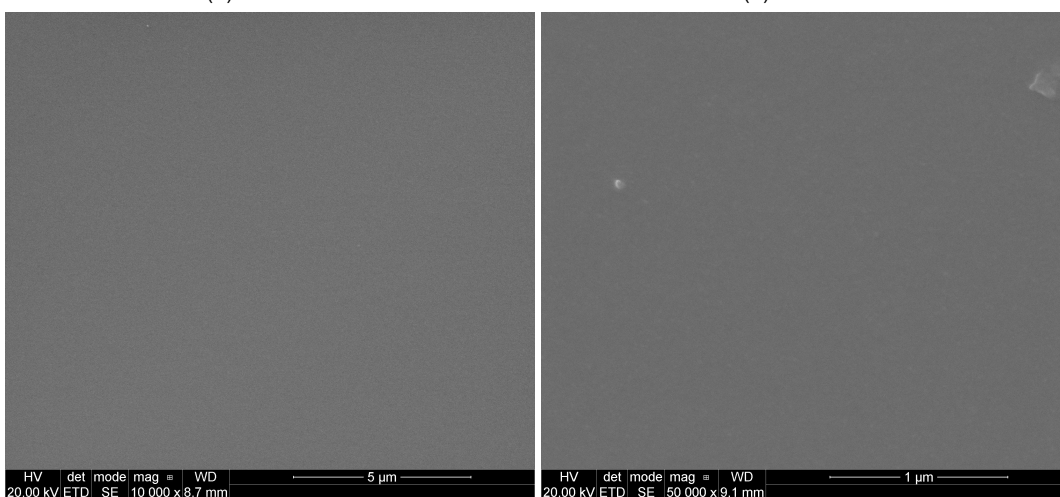






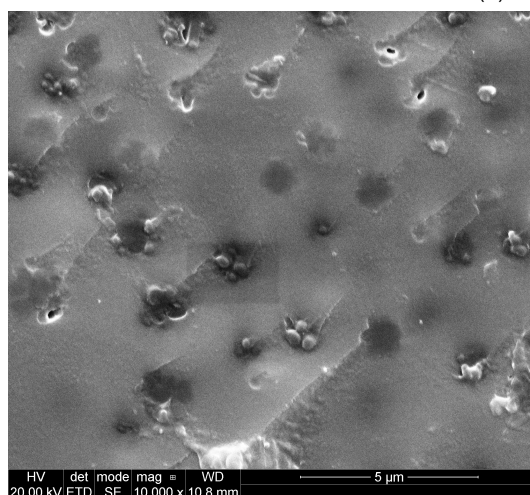
(a) 50.10.40

(b) 50.15.35



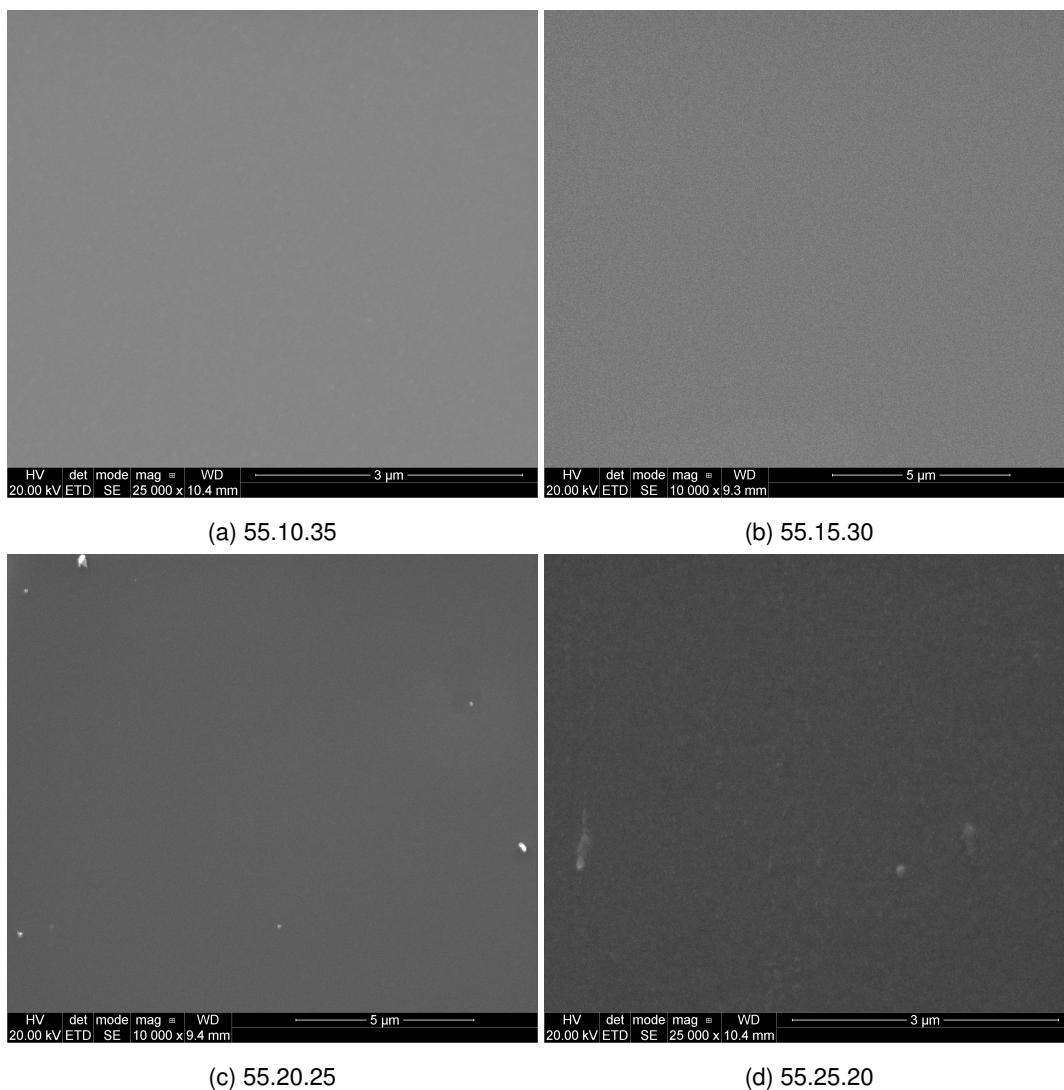
(c) 50.20.30

(d) 50.25.25



(e) 50.30.20

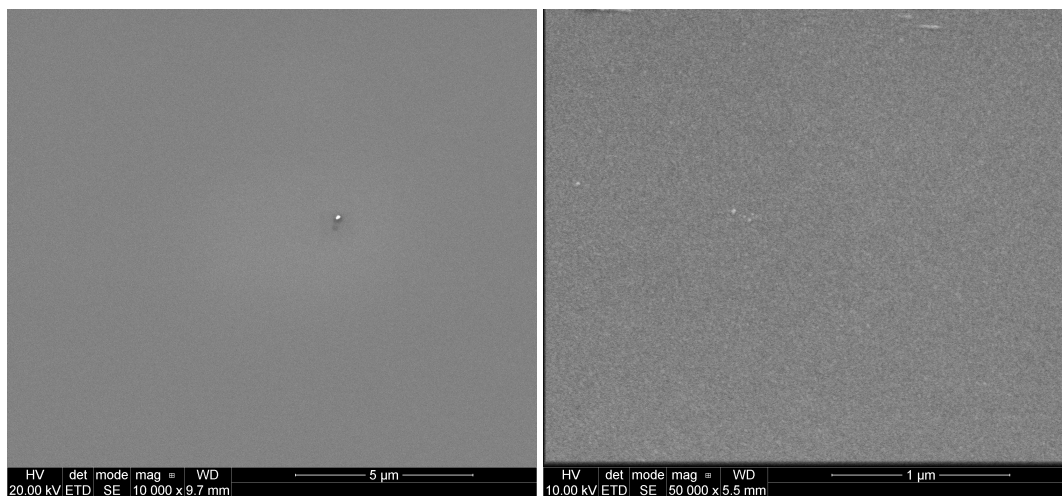
Rysunek 4.9: Zdjęcia wykonane techniką SEM, przełomów próbek zawierających 50 mol% MnO.



Rysunek 4.10: Zdjęcia wykonane techniką SEM, przełomów próbek zawierających 55 mol% MnO.

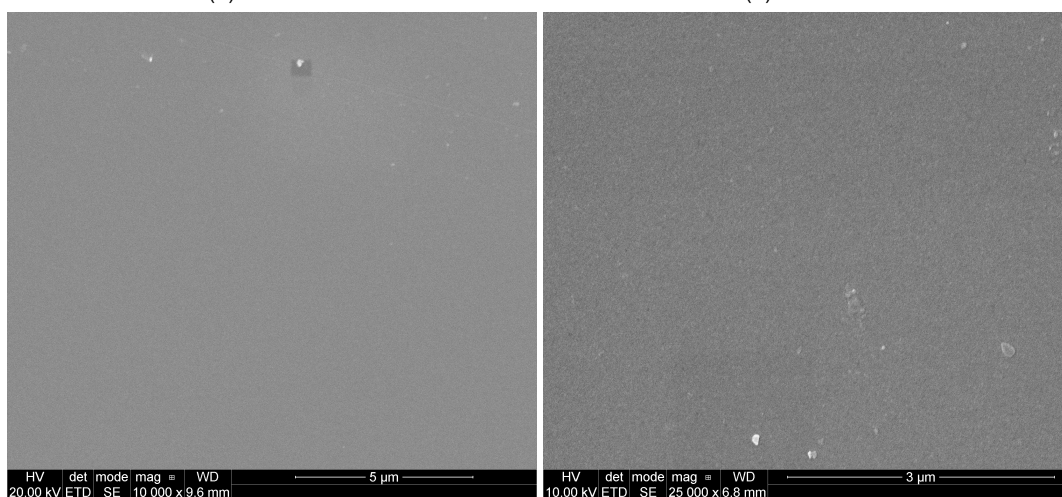
W przypadku próbki 70.10.20, zaobserwowano obecność struktur krystalicznych na tle fazy amorficznej. Badania XRD wykazały obecność fazy krystalicznej  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  i mniejszej ilości  $\text{SiO}_2$ . Nie wykazały natomiast obecności faz krystalicznych, w skład których wchodziłyby tlenek boru lub tlenek manganu(II). Jednocześnie, w próbkach zawierających powyżej 55 mol% MnO oraz 55.20.25 i 55.25.20, zaobserwowano obecność wyróżniających się amorficznych (pomiar XRD nie wykazały obecności w nich fazy krystalicznej) kulistych obszarów o średnicy od 20 nm do 40 nm. Ich wielkość była zbyt mała, by była możliwa ocena ich składu chemicznego na podstawie pomiarów EDS. Brak ich występowania w próbkach zawierających największe ilości tlenku boru(III) pozwala domniemywać, że są one bogate w tlenek manganu lub tlenek krzemu.





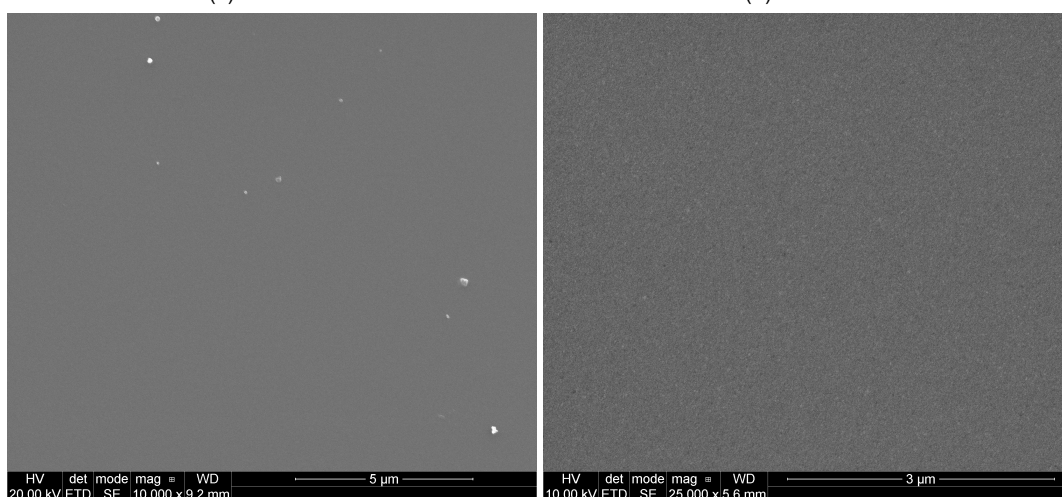
(a) 60.05.35

(b) 60.10.30



(c) 60.15.25

(d) 60.20.20

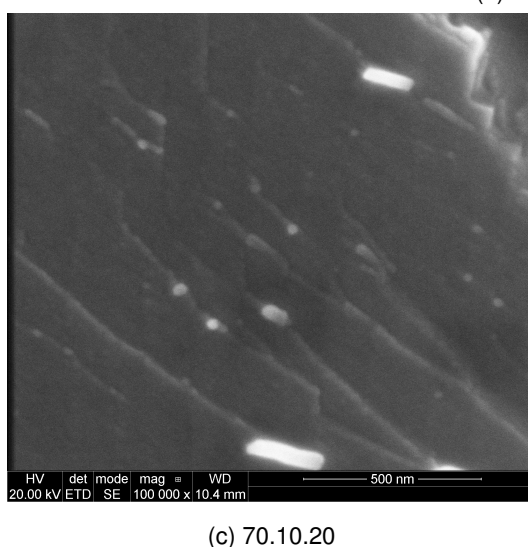
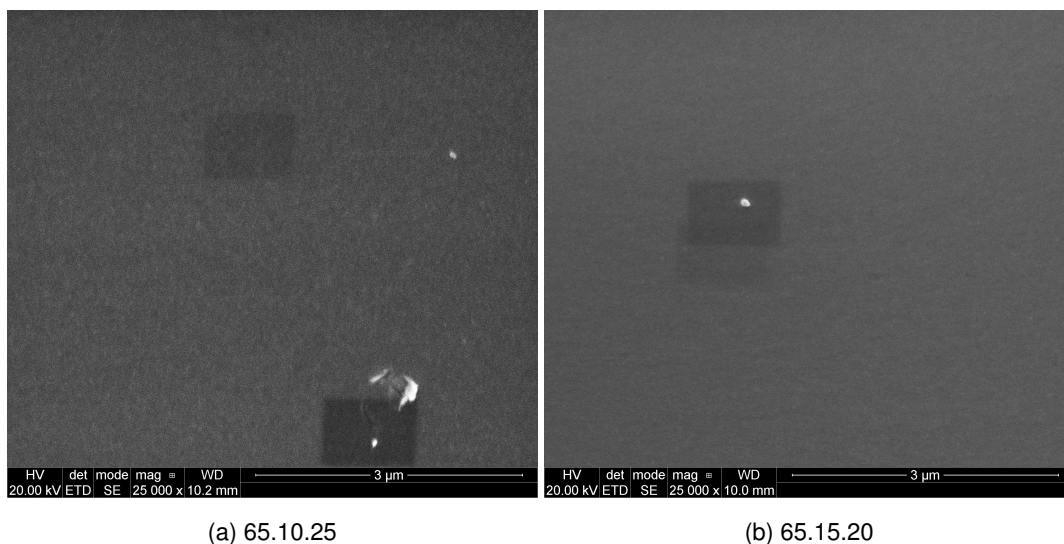


(e) 60.25.15

(f) 60.30.10

Rysunek 4.11: Zdjęcia wykonane techniką SEM, przełamów próbek zawierających 60 mol% MnO.

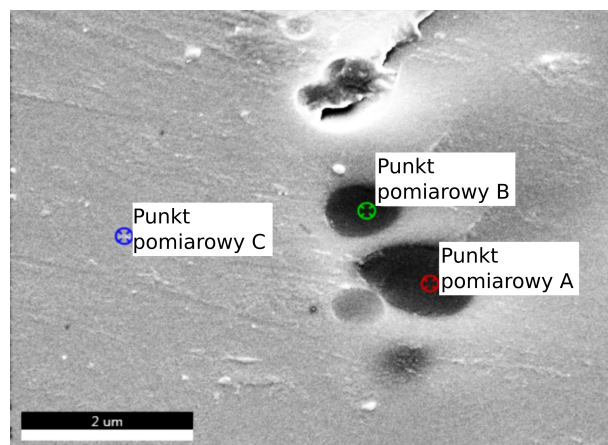




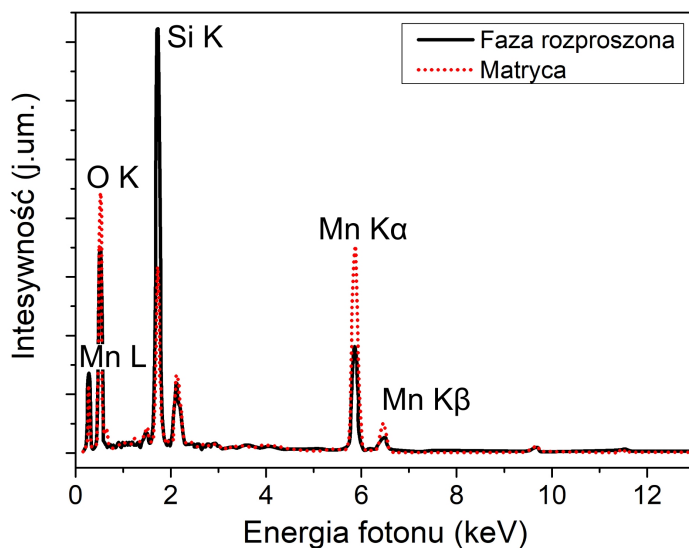
Rysunek 4.12: Zdjęcia wykonane techniką SEM, przełomów próbek zawierających 65 mol% i 70 mol% MnO.

Dla próbek, w których zaobserwowano wielofazową mikrostrukturę, wykonano analizę EDS. Odkryto w ten sposób, że w szkłe 50.30.20 występują duże obszary w postaci kulistych pól znacznie bogatsze w krzem w stosunku do otaczającej je matrycy (rysunek 4.13), która to charakteryzuje się większą koncentracją atomów manganu. Rozkład atomów tlenu pomiędzy fazami wskazuje na mniejszą jego koncentrację w fazie bogatej w Si. Może to wynikać z faktu, że matryca bogata w MnO ma większą koncentrację niewykrywalnych przez aparat EDS atomów boru i związanych z nimi, a widocznych, atomów tlenu (jony boru ze względu na niewielką liczbę atomową charakteryzują się niską emisją promieniowania X), co w konsekwencji prowadzi do pozornego wzrostu stężenia atomów tlenu względem manganu. Można zatem wnioskować, że zawartość tlenku boru jest większa w matrycy szkła. Nie można natomiast wykluczyć obecności boru w fazie bogatej w  $\text{SiO}_2$ , choćby ze względu na fakt, że czyste  $\text{SiO}_2$  ulega topnieniu w temperaturze około 2000 K, a stop  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  posiada punkt eutektyczny już w temperaturze około 700 K [22,23,28].

Widoczne w szkłe 50.10.40 struktury o sześciokrotnej symetrii nie wykazywały w analizie EDS znaczącej zmiany koncentracji pierwiastków w stosunku do pozostałego obszaru szkła.



(a) Zdjęcie SEM przełomu próbki 50.30.20 z zaznaczonymi przykładowymi punktami analizy EDS.



(b) Uśrednione widmo promieniowania fazy rozproszonej (linia ciągła) oraz matrycy (linia rozproszona) szkła 50.30.20.

Rysunek 4.13: Zdjęcie SEM oraz widmo EDS przełomu szkła 50.30.20 otrzymane na podstawie analizy w zaznaczonych punktach szkła.

Ze względu na bardzo słabą wykrywalność atomów boru, można jedynie postulować, że to ich koncentracja w obserwowanych strukturach jest podwyższona. Przedstawione w ten sposób dane wskazują na występowanie tendencji do separacji fazy bogatej w  $B_2O_3$  gdy zawartość tlenu boru osiągnie wartość 40 mol% (szkło 50.10.40), a czego nie zaobserwowano w próbkach zawierających 35 mol%  $B_2O_3$  (50.15.35, 55.10.35, 60.05.35). Obrazowanie przełomów próbek techniką SEM wykazało, że mimo pozornej jednorodności, większość próbek charakteryzuje się występowaniem pewnych amorficznych obszarów o średnicy od 20 do 100 nm, których składu chemicznego nie udało się ustalić.

## 4.7 Właściwości optyczne

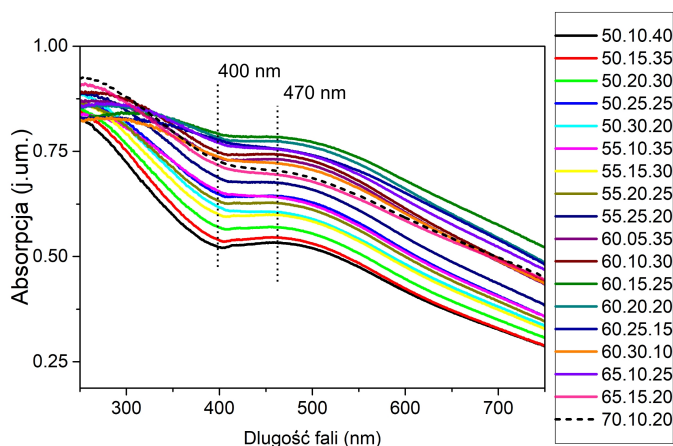
### 4.7.1 Spektroskopia absorpcyjna w świetle widzialnym

Wszystkie otrzymane w ramach pracy szkła miały ciemny kolor i charakteryzowały się bardzo słabą przejrzystością. Fakt występowania częściowej przepuszczalności światła wskazywał, że szerokość optycznej przerwy energetycznej leży w granicach światła widzialnego, czyli pomiędzy 1,8 eV (690 nm) a 3,1 eV (400 nm). W celu jej oceny przeprowadzono analizę absorpcji światła widzialnego i bliskiego nadfioletu, a widma absorpcji przedstawiono na rysunku 4.14. Wyróżnić można na nich dwa szczególnie interesujące obszary. Pierwszy, w okolicy 460-480 nm, związany jest z występowaniem lokalnego maksimum absorpcji. Drugi, dominujący w zakresie długości fali poniżej 400 nm, związany jest z występowaniem optycznej przerwy energetycznej.

Zgodnie z danymi [78, 79] oraz [7, 68, 78, 80, 81] na widmie absorpcyjnym powinno być widoczne wyraźne maksimum odpowiadające promieniowaniu o energii 2,53 eV (490 nm) związane z dozwolonym przejściem  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}({}^4G)/{}^4A_{1g}({}^4G)$  występującym w związkach tlenkowych zawierających  $Mn^{3+}$ , oraz znacznie słabsze (od 100 do 1000 razy) odpowiadające promieniowaniu o energii 2,95 eV (420 nm) związane z niedozwolonym przejściem  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g({}^4G)/{}^4A_{1g}({}^4G)$  występującym w związkach tlenkowych zawierających  $Mn^{2+}$  [82]. Występujące w  $Mn_2O_3$  pasmo absorpcyjne, którego energia wynosi 2,53 eV, odpowiada przejściu, w którym spin elektronu anty-wiążącego o najniższej energii (związanego z powłoką 3d) podlega wzbudzeniu bez zmiany zwrotu spinu. Tymczasem pasmo występujące w MnO o energii 2,95 eV odpowiada wzbudzeniu, w którym spin elektron anty-wiążącego o najniższej energii (związanego z powłoką 3d) ulega obrońceniu.

Widoczne na otrzymanych widmach pasmo absorpcyjne o maksimum leżącym pomiędzy 460 a 480 nm jest niewątpliwie związane z przejściem odpowiadającym występowaniu jonów  $Mn^{3+}$ , ale jego szerokość jest większa niż typowa [7, 68, 78, 78–81]. Przyczyną tak silnego poszerzenia może być: amorficzna struktura materiału; niewielka odległość pomiędzy jonami  $Mn^{2+}$  i  $Mn^{3+}$  powodująca powstawanie dodatkowych pasm absorpcyjnych; lub, zgodnie z tezą Wonga i in. [83], wbudowywanie się jonu  $Mn^{3+}$  w miejsce innego trójwartościowego składnika sieci.

Pochłanianie światła o długości fali powyżej 400 nm powinno w efekcie prowadzić do lekko

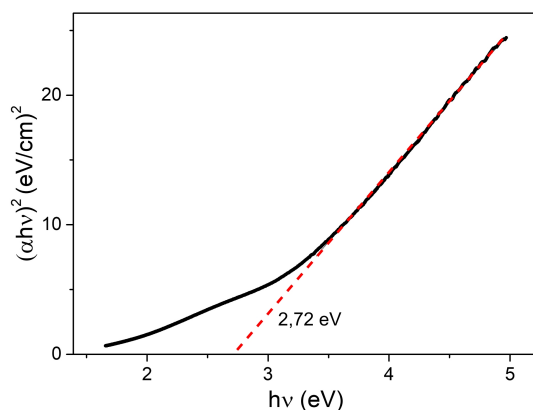


Rysunek 4.14: Widma absorpcji promieniowania widzialnego wszystkich badanych próbek.

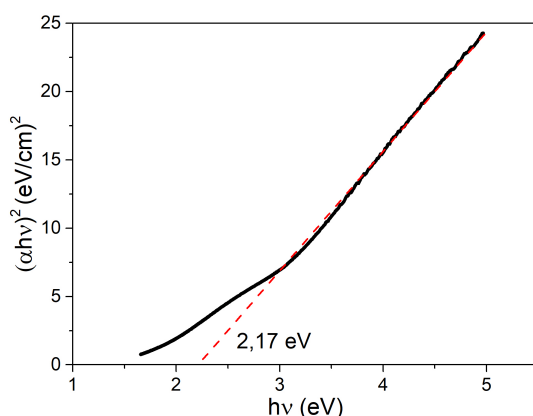
zielonkawej barwy materiału, takiej jak obserwowana jest w krystalicznym MnO. Otrzymane próbki są jednak czarne lub ciemno brązowe, co wynika z obecności w szkło jonów  $Mn^{3+}$  i związanego z nimi bardzo szerokiego pasma absorpcji.

Na podstawie widma absorpcji światła widzialnego można ocenić szerokość optycznej przerwy energetycznej ( $BG$ ). Pomiar tej wielkości jest pomocny w ocenie struktury pasmowej materiału, gdyż w określonych warunkach pozwala określić różnicę pomiędzy najwyższym dostępnym stanem walencyjnym, a najniższym stanem pochodzącym od pasma przewodzącego. w zależności od właściwości pasmowych materiału mogą występować cztery typy przejścia elektronu od stanu podstawowego do wzbudzonego z czego w materiałach zawierających tlenek manganu obserwuje się zwykle przejście proste dozwolone lub przejście skośnie dozwolone. Struktura pasmowa krystalicznego tlenku manganu(II) wskazuje na występowanie w nim skośnej przerwy energetycznej o szerokości od 2,6 eV do 3,9 eV [84–88], podczas gdy w tlenku manganu(III) prostej przerwy o szerokości od 0,6 eV do 2,1 eV [85–89] w zależności od sposobu wytwarzania oraz techniki pomiaru.

Ze względu na fakt występowania w szkło dwóch rodzajów tlenku manganu, należy roz-



(a) 70.10.20.



(b) 60.30.10.

Rysunek 4.15: Wybrane widma emisji światła widzialnego próbek (a) 70.10.20 i (b) 60.30.10 przedstawione w postaci wykresu Tauc'a [90] dla przejścia dozwolonego prostego ( $n=1/2$ ).



patrzeć możliwość występowania obydwu typów przejść energetycznych. Bezpośredni wpływ  $\text{SiO}_2$  i  $\text{B}_2\text{O}_3$  na właściwości optyczne można pominąć, gdyż zgodnie z badaniami [91, 92], przerwa optyczna  $\text{SiO}_2$  i  $\text{B}_2\text{O}_3$  wynosi odpowiednio 9,2 eV (133 nm) i 7,3 eV (170 nm), czyli znacznie powyżej rozważanego zakresu pomiarowego.

Optyczną przerwę energetyczną szkła wyznaczono na podstawie przedstawionej graficznie zależności  $(\alpha h\nu)^{1/n} = f(h\nu)$ , nazywanej wykresem Tauc'a [90], gdzie  $\alpha$  oznacza współczynnik pochłaniania promieniowania,  $h$  stałą Plancka, a  $\nu$  częstotliwość promieniowania. Współczynnik  $n$  jest zależny od rodzaju przerwy energetycznej i dla przejścia dozwolonego prostego przyjmuje wartość równą 1/2, a dla przejścia dozwolonego skośnego równą 2 [90]. Ze względu na fakt, że na skutek zmiany struktury z krystalicznej na amorficzną nie następuje zmiana typu przejścia energetycznego z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia, rozpatrzono obydwa przypadki. Dla przejścia dozwolonego skośnego ( $n = 2$ ), na podstawie kształtu krzywych tworzonych przez punktu pomiarowe, niemożliwe było określenie wartości  $BG$  (tak wykonane pomiary wskazywały na niefizyczne wartości). W związku z czym, do celów analizy szerokości optycznej przerwy energetycznej przyjęto model przejścia dozwolonego prostego ( $n = 1/2$ ) [10, 89].

Na podstawie wykresów Tauc'a oszacowano szerokość przerwy optycznej otrzymanego szkła, a wyniki przedstawiono w tabeli 4.3. Wartość przerwy wyznaczano na podstawie oceny położenia punktu przecięcia linii dopasowanej do prostoliniowego odcinka tworzonego przez punkty pomiarowe z osią poziomą (odpowiadającą energii promieniowania), a przykładowe wykresy, odpowiadające próbkom 70.10.20 i 60.30.10, pokazano na rysunku 4.15. Otrzymana w ten sposób szerokość przerwy energetycznej ma wartość od 2,01 eV (60.15.25) do 3,14 eV (50.10.40)

Tabela 4.3: Oszacowana szerokość przerwy energetycznej na podstawie wykresów Tauc'a [90] dla przejścia dozwolonego prostego.

| MnO<br><i>mol%</i> | SiO <sub>2</sub><br><i>mol%</i> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br><i>mol%</i> | BG<br><i>eV</i> |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|-----------------|
| 50                 | 10                              | 40                                           | 3,14(4)         |
| 50                 | 15                              | 35                                           | 3,02(3)         |
| 50                 | 20                              | 30                                           | 2,97(2)         |
| 50                 | 25                              | 25                                           | 2,63(1)         |
| 50                 | 30                              | 20                                           | 2,85(2)         |
| 55                 | 10                              | 35                                           | 2,57(1)         |
| 55                 | 15                              | 30                                           | 2,90(2)         |
| 55                 | 20                              | 25                                           | 2,72(2)         |
| 55                 | 25                              | 20                                           | 2,63(1)         |
| 60                 | 5                               | 35                                           | 2,36(2)         |
| 60                 | 10                              | 30                                           | 2,40(1)         |
| 60                 | 15                              | 25                                           | 2,01(1)         |
| 60                 | 20                              | 20                                           | 2,15(1)         |
| 60                 | 25                              | 15                                           | 2,11(2)         |
| 60                 | 30                              | 10                                           | 2,17(2)         |
| 65                 | 10                              | 25                                           | 2,19(1)         |
| 65                 | 15                              | 20                                           | 2,61(2)         |
| 70                 | 10                              | 20                                           | 2,63(2)         |



i wykazuje spadek ze wzrostem zawartości tlenku manganu aż do 60 mol% MnO, gdzie osiąga minimum, a następnie wzrasta. Występowanie takiego minimum pomiędzy odległością 3,8 Å, a 3,9 Å wskazuje na tworzenie się struktury o najmniejszej przerwie energetycznej. Wzrost przerwy przy dalszym dodawaniu tlenku manganu przeczy, aby ta struktura odpowiadała konfiguracji występującej w postaci czystego tlenku manganu.

W rozważanym przypadku zmiana szerokości przerwy energetycznej pomiędzy próbką 50.10.40 a 60.15.25 jest bardzo duża i wynosi ponad 1 eV. Znane jest zjawisko zmniejszania się przerwy energetycznej materiału na skutek zmiany jego struktury z krystalicznej na amorficzną, przy czym zmiany te obserwowano w zakresie do 20% szerokości przerwy energetycznej [10]. W obserwowanym przypadku zmiana przekracza co najmniej 40% względem Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz co najmniej 25% względem MnO. Tak duża różnica szerokości przerwy energetycznej nie może wynikać wyłącznie z faktu zmiany struktury z krystalicznej na amorficzną. Zatem na podstawie pomiarów optycznych można stwierdzić, że tlenek manganu nie tworzy w strukturze szkła dużych klasterów (przekraczających kilka nanometrów) złożonych wyłącznie z amorficznego tlenku manganu(III) lub z tlenku manganu (II).

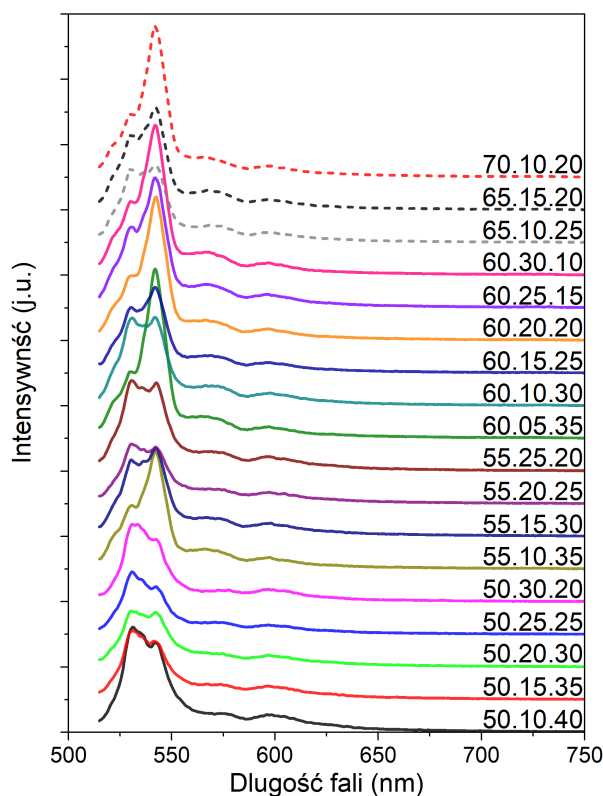
Wśród stabilnych związków krystalicznych tworzonych przez tlenki krzemu, boru i manganu można znaleźć takie jak Mn<sub>7</sub>SiO<sub>12</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i MnB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> o przerwach energetycznych odpowiednio 0,4 eV, 2,4 eV, 2,6 eV, 2,3 eV i 5 eV [85–88]. Wartości obserwowanej szerokości optycznej w zakresie od 1,9 eV do 2,6 eV (próbki o zawartości powyżej 55 mol% MnO) wynikać mogą z obecności w szkłe amorficznych obszarów zbliżonych stechiometrią oraz strukturą do co najmniej jednej z następujących faz: MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> i Mn<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Występujące wartości optycznej przerwy energetycznej w próbkach o zawartości 55 mol% MnO i mniejszej przewyższają te odpowiadające fazom MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> i Mn<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a jednocześnie są zbyt niskie by można je wytłumaczyć występowaniem obszaru zbliżonego do MnB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Jest wysoce prawdopodobne, że w badanych próbkach występują inne lokalne struktury odpowiedzialne za pochłanianie światła zbliżone stechiometrią do faz metastabilnych. Nieznany pozostaje także wpływ jonów manganu Mn<sup>3+</sup> na właściwości pasmowe materiału, gdyż wszystkie przytoczone powyżej fazy zawierają mangan na drugim stopniu utlenienia.

#### 4.7.2 Spektroskopia fotoluminescencyjna

Widmo emisji światła otrzymane dla szkła pobudzanego wiązką o długości fali 415 nm przedstawiono na rysunku 4.16. Długość fali wzbudzającej emisję promieniowania manganu wybrano za Möncke i in. oraz Ehrt [7, 20]. Na widmie emisyjnym można wyróżnić trzy maksima: pierwsze w zakresie od 590 nm do 605 nm, drugie od 560 nm do 580 nm oraz trzecie od 515 nm do 555 nm. Obecność emisji w pierwszym zakresie, odpowiadającym barwie pomarańczowej, świadczy o obecności jonów Mn<sup>2+</sup> tworzących ośmiościany [MnO<sub>6</sub>]<sup>10-</sup> (rysunek 4.17) [7, 82], a jej niskie natężenie wskazuje na nieduży udział tych jednostek strukturalnych w objętości szkła.

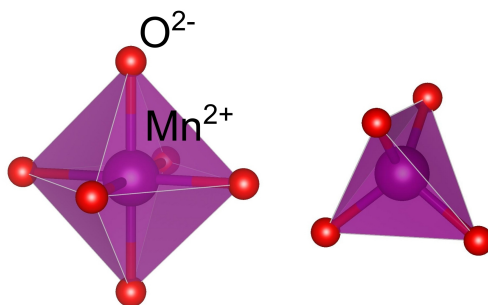
Związek pomiędzy strukturą, a obecnością drugiego pasma oddalonego od pierwszego o około 0,11 eV nie jest pewny. W pracach Macrae'a i in., Marfunina i in. oraz Gafta i in. [93–95] obserwowano pasma o maksimum natężenia przypadającym od 570 nm do 585 nm związanym z występowaniem domieszki jonów Mn<sup>2+</sup> w takich minerałach jak CaSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>ZnSiO<sub>7</sub>, (Na,Ca)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, BeAl<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> oraz CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Cechą wspólną wszystkich wymienionych minerałów jest występowanie w znaczącej ilości tlenku krzemu, oraz fakt występowanie w nich manganu wyłącznie w charakterze domieszki. Na podstawie powyższej zależności można



Rysunek 4.16: Widmo emisji światła widzialnego próbek wzbudzanych falą długości 415 nm.

domniemywać, iż występowanie pasma emisyjnego w okolicy 575 nm odpowiada występowaniu odseparowanych od siebie jonów  $Mn^{2+}$  otoczonych przez grupy  $[SiO_4]^{4-}$ .

Trzeci zakres emisji odpowiadający kolorowi zielonemu (od 515 nm do 555 nm) związany jest z emisją manganu występującego na drugim stopniu utlenienia i tworzącego czworościany  $[MnO_4]^{6-}$  [7, 20, 82]. Jak widać na rysunku 4.16, widmo tej emisji składa się z co najmniej trzech nakładających się widm składowych. Za pomocą oprogramowania Origin8 odwzorowano kształt tego widma emisyjnego poprzez dopasowanie trzech funkcji typu Gaussa. Najlepsze dopasowanie otrzymano dla położenia środków funkcji w punktach odpowiadających długości fali 542,3 nm (2,29 eV), 536,3 nm (2,31 eV) oraz 530,4 nm (2,34 eV), oraz dla ich odchylenia standardowego odpowiednio równego 7,6 nm, 3,8 nm i 7,6 nm. Stosunek pola powierzchni pod składowymi funkcjami typu Gaussa do powierzchni widma przedstawiono w tabeli 4.4. Można zauważyć, że wraz



Rysunek 4.17: Wizualizacja struktury tlenku manganu w koordynacji oktaedrycznej  $[MnO_6]^{10-}$  i tetraedrycznej  $[MnO_4]^{6-}$  [72].





Tabela 4.4: Stosunek powierzchni widm składowych do całkowitej powierzchni pasma emisji fotoluminescencyjnej w zakresie od 515 nm do 555 nm.

| MnO<br><i>mol%</i> | SiO <sub>2</sub><br><i>mol%</i> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br><i>mol%</i> | $R_{(Mn-Mn)}$<br>Å | P1 (530,4nm)<br>% | P2 (536,3nm)<br>% | P3 (542,3nm)<br>% |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 50                 | 10                              | 40                                           | 4,54               | 48                | 10                | 42                |
| 50                 | 15                              | 35                                           | 4,18               | 50                | 09                | 41                |
| 50                 | 20                              | 30                                           | 4,05               | 46                | 08                | 47                |
| 50                 | 25                              | 25                                           | 4,03               | 53                | 09                | 38                |
| 50                 | 30                              | 20                                           | 4,06               | 49                | 11                | 39                |
| 55                 | 10                              | 35                                           | 3,93               | 31                | 05                | 64                |
| 55                 | 15                              | 30                                           | 3,90               | 41                | 07                | 52                |
| 55                 | 20                              | 25                                           | 3,96               | 47                | 08                | 45                |
| 55                 | 25                              | 20                                           | 4,15               | 47                | 07                | 46                |
| 60                 | 05                              | 35                                           | 3,99               | 24                | 05                | 72                |
| 60                 | 10                              | 30                                           | 3,87               | 46                | 07                | 47                |
| 60                 | 15                              | 25                                           | 3,82               | 38                | 06                | 56                |
| 60                 | 20                              | 20                                           | 3,92               | 27                | 04                | 69                |
| 60                 | 25                              | 15                                           | 3,74               | 33                | 05                | 62                |
| 60                 | 30                              | 10                                           | 3,75               | 27                | 06                | 68                |
| 65                 | 10                              | 25                                           | 3,68               | 45                | 07                | 48                |
| 65                 | 15                              | 20                                           | 3,55               | 38                | 06                | 56                |
| 70                 | 10                              | 20                                           | 3,53               | 24                | 04                | 72                |

ze wzrostem zawartości tlenku manganu coraz intensywniejsze staje się widmo składowe odpowiadające najniższej energii emisji.

Względna intensywność widm składowych emisji w okolicy 535 nm porównano ze średnią odległością pomiędzy jonami manganu (tabela 4.4). Jak można zauważyć, w przypadku szkieł dla których parametr  $R_{Mn-Mn}$  wynosi powyżej 4 Å, dominuje widmo o maksimum w 530,4 nm, podczas gdy dla próbek o  $R_{Mn-Mn} < 4$  Å, dominuje widmo o maksimum w 542,3 nm. Taka zależność wskazuje na fakt, że gdy atomy manganu są od siebie bardziej oddalone, to energia emitowanego promieniowania odpowiadającego jonom  $Mn^{2+}$  w koordynacji tetraedrycznej jest większa, niż gdy atomy manganu charakteryzują się większą koncentracją.

Rozszczenie widm emisji światła pomarańczowego (od 515 nm do 555 nm) świadczy o zmianach w otoczeniu jonów manganu  $Mn^{2+}$ . Za efekt ten może być odpowiedzialna, na przykład, różnorodność pierwiastków łączących się z jonem manganu przez mostek tlenowy, takich jak  $Mn^{2+}-O-Mn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}-O-Mn^{3+}$ ,  $Mn^{2+}-O-B^{3+}$ ,  $Mn^{2+}-O-Si^{4+}$ . Wzrost intensywności emisji 542,3 nm wraz ze wzrostem zawartości tlenku manganu wskazuje, że to właśnie mostki typu  $Mn^{2+}-O-Mn^{2+}$  lub  $Mn^{2+}-O-Mn^{3+}$  są za nią odpowiedzialne. Jednocześnie, wzrost intensywności emisji 530,4 nm ze wzrostem zawartości tlenków krzemu i boru wskazuje na jej powiązanie z mostkami typu  $Mn^{2+}-O-B^{3+}$  i  $Mn^{2+}-O-Si^{4+}$ .



## 4.8 Podsumowanie

Na podstawie wykonanych prób wytopu ustalono, że techniką klasycznego wytopu można z powodzeniem otrzymać szkło składające się z tlenków manganu, krzemu i boru w zakresie od 50 mol% do 65 mol% MnO, od 0 mol% do 30 mol% SiO<sub>2</sub> oraz od 10 mol% do 50 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Temperatura topnienia mieszanin w tym zakresie nie przekracza 1600 K, ale wyraźnie rośnie gdy zawartość tlenku krzemu zbliża się do 35 mol%. Obszar szklotwórczy jest znacznie większy niż wcześniej wyznaczony dla układu zawierającego cynk w miejscu manganu [19]. Mimo jednorodnej optycznie struktury, szkła te wykazywały obecność amorficznych obszarów o średnicy od 20 nm do 100 nm, których składu chemicznego nie udało się ustalić.

Zwiększenie zawartości tlenku manganu powyżej 65 mol% MnO spowodowało pojawienie się krystalicznej fazy Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, podczas gdy dodanie nadwyżki SiO<sub>2</sub> powodowało krystalizację całej próbki. Dodanie tlenku boru powyżej 50 mol% skutkuje powstaniem niemieszalnej warstwy tlenku boru na powierzchni szkła.

Otrzymane szkła charakteryzowały się dużą stabilnością termiczną aż do temperatury przejścia szklistego, którą ustalono w przedziale od 800 K do 850 K w zależności od składu chemicznego. Natomiast powyżej T<sub>g</sub>, widoczny jest przyrost masy związany z utlenianiem się manganu występującego na drugim stopniu utlenienia.

Analiza mikrostruktury, przeprowadzona na podstawie obrazowania SEM wykazała tendencję do separacji dwóch amorficznych faz w przypadku próbek 50.10.40 (odseparowana od szkła faza tlenku boru) oraz 50.30.20 (odseparowana faza bogata w SiO<sub>2</sub> od bogatej w MnO), a próbce 70.10.20 zaobserwowano tymczasem występowanie obszarów charakterystycznych dla fazy krystalicznej. Ponadto, w próbkach zawierających powyżej 55 mol% MnO oraz próbkach 55.20.25 i 55.25.20 zaobserwowano występowanie okrągłych wydzieli amorficznych o średnicy od 20 nm do 50 nm, których stechiometrii nie udało się ustalić.

Pomiary XPS oraz absorpcji światła wykazały, że w szkłe o zawartości 60 mol% MnO jony manganu występują głównie jako Mn<sup>2+</sup> (od 69% do 88%) oraz jako Mn<sup>3+</sup> (od 12% do 31%).

Na podstawie pomiarów widma emisji światła ustalono, że większość jonów manganu Mn<sup>2+</sup> wbudowuje się w strukturę szkła wraz z tlenem w postaci czworościanów [MnO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>, a obecność manganu w postaci ośmiościanów [MnO<sub>6</sub>]<sup>10-</sup> jest co najmniej kilkukrotnie mniejsza. Uznano także, że widoczne widmo emisyjne (575 nm) prawdopodobnie jest związane z oddziaływaniem jonów manganu Mn<sup>2+</sup> ze znajdującymi się w otoczeniu grupami [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>. Badania właściwości optycznych wykazały, że wzrost zawartości tlenku manganu obniża szerokość optycznej przerwy energetycznej aż do osiągnięcia minimum odpowiadającego zawartości 60 mol% MnO.



## Rozdział 5

# Właściwości elektryczne

W poniższym rozdziale zostały scharakteryzowane właściwości elektryczne szkła  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  w funkcji częstości oraz temperatury. Za pomocą numerycznego dopasowania obwodów zastępczych zamodelowano obecność poszczególnych procesów relaksacyjnych. Otrzymaną w ten sposób charakterystykę procesów relaksacyjnych porównano z właściwościami czterech wymienionych niżej modeli opisujących ruch nośnika ładunku poprzez struktury amorficzne:

- hoppingu polaronów [11, 12, 40, 41];
- przeskoku przez skorelowane bariery (ang. Correlated Barrier Hopping) [36, 37];
- transportu klasterowego Hunta [42, 43, 96, 97];
- losowych stanów zlokalizowanych (ang. Random Site Energy) [31, 34].

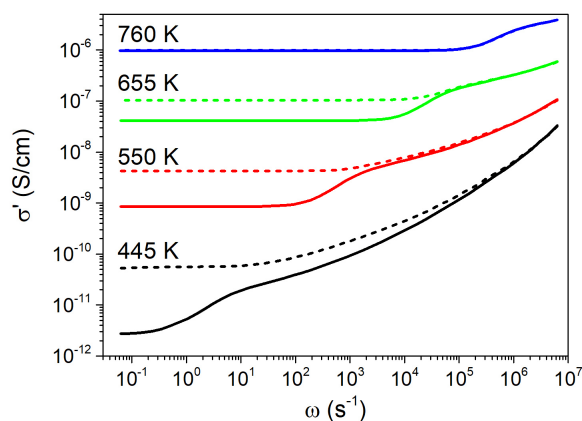
W niniejszym rozdziale przedstawiono wnioski płynące z porównania właściwości elektrycznych w funkcji częstości zmian pola elektrycznego. Ponadto, ocenie poddano również zależność pomiędzy koncentracją, poziomem utlenienia i odległością pomiędzy jonami metalu przejściowego, a wartością przewodności i przenikalności elektrycznej szkła.

Analizę właściwości elektrycznych rozpoczęto od rozważań zależności zespolonej przewodności w funkcji częstości oraz temperatury, by po wyszczególnieniu obszaru przewodnictwa stałoprądowego oraz zmiennoprądowego, poddać każdy z zakresów odpowiedniej analizie. Zmienność przewodności  $\sigma_{ac}$  w zakresie częstotliwości od 10 mHz do 1 MHz rozważano najpierw pod kątem obecności różnych mechanizmów relaksacyjnych i ich powiązania ze strukturą materiału. W trakcie rozważań nad zmiennością przewodności  $\sigma_{dc}$  skupiono się na jej zależności od temperatury i koncentracji jonów metalu przejściowego z uwzględnieniem jego stopnia utlenienia. Ostatecznie porównano i oceniono przydatność poszczególnych modeli do opisu właściwości elektrycznych (zwłaszcza przewodnictwa dc oraz ac) badanego materiału na podstawie parametrów charakterystycznych dla danego modelu.

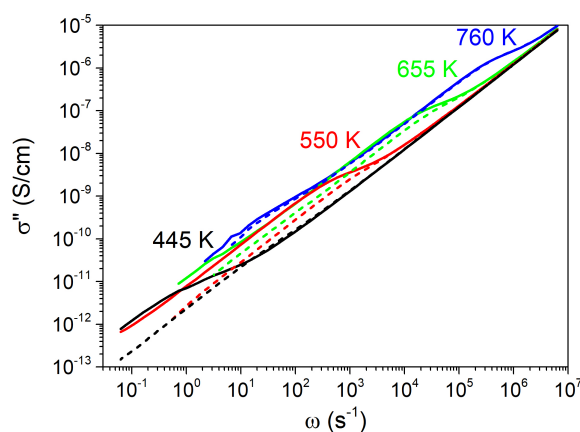
## 5.1 Ogólna charakterystyka właściwości elektrycznych w funkcji częstości

Właściwości próbki 50.30.20 stanowią reprezentatywny przykład zmian właściwości elektrycznych wszystkich badanych w pracy próbek. Na rysunku 5.1 pokazano dla tej próbki zależności  $\sigma'$  i  $\sigma''$  w funkcji częstości. Na wykresie 5.1a, w zakresie niskich częstości widoczne jest plateau charakterystyczne dla przewodnictwa stałoprądowego (którego wartość w dalszej pracy będzie oznaczana przez  $\sigma_{dc}$ ), natomiast w zakresie wysokich - obserwowany jest szybki wzrost  $\sigma'$  ze wzrostem częstości. Wartość  $\sigma_{dc}$  szybko wzrasta z temperaturą, co jest typowe dla szkieł półprzewodnikowych. Widoczne jest także, że wartość  $\sigma_{dc}$  otrzymana dla próbek podczas chłodzenia jest znacząco większa od tej otrzymanej podczas pierwszego grzania. Podobne ogólne tendencje zmian przewodności zaobserwowano dla wszystkich próbek (rysunek 5.2).

W zakresie wysokich częstości obserwowany wzrost przewodności  $\sigma'$  ma charakter wy-

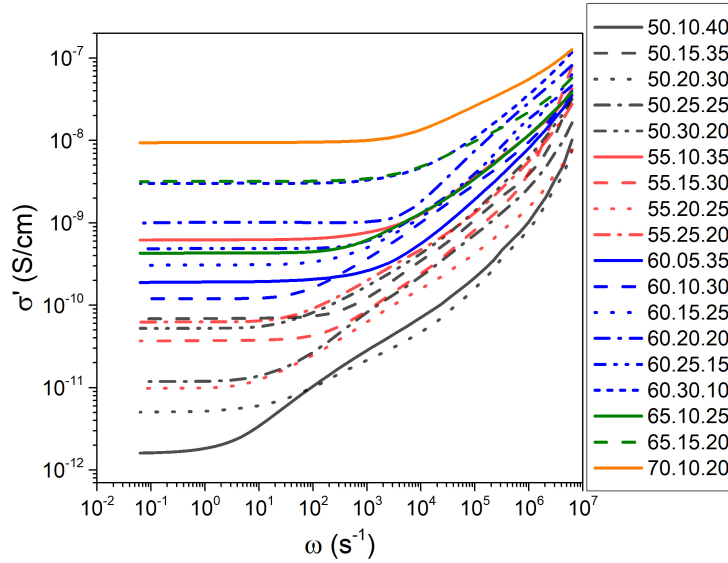


(a) Część rzeczywista



(b) Część urojona

Rysunek 5.1: Składowe zespolone przewodności w funkcji częstości wykreślone dla wybranych temperatur otrzymane na podstawie pomiaru szkła 50.30.20. Linia ciągłą oznaczono wyniki dla pomiaru podczas grzania próbki, a linią przerywaną podczas chłodzenia.



Rysunek 5.2: Rzeczywista składowa przewodności wszystkich badanych próbek w funkcji częstotliwości w temperaturze 445 K.

kładniczy dający się opisać równaniem

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}^* = \sigma_{dc} + A(j\omega)^s, \quad (5.1)$$

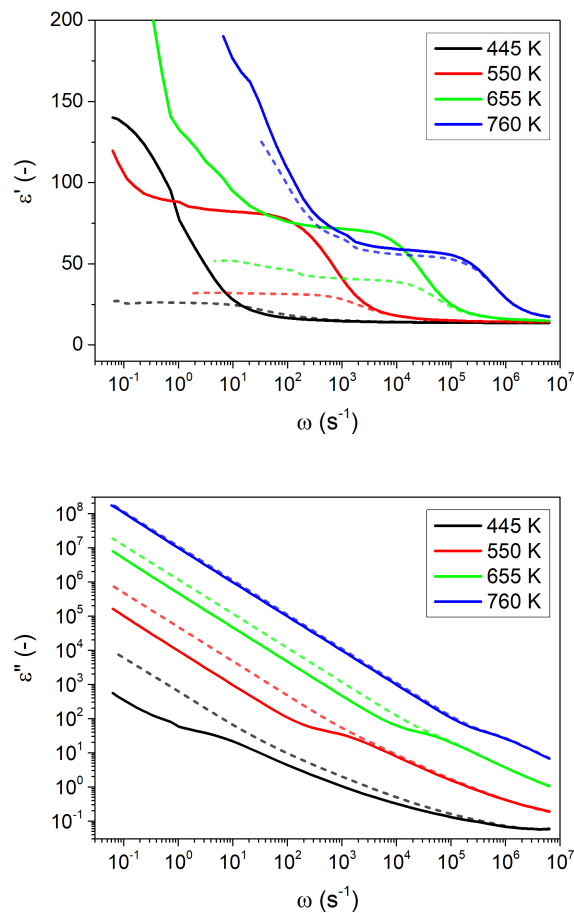
gdzie  $A$  i  $s$  to stałe. Powyższą zależność przyjęło się nazywać uniwersalną odpowiedzią dielektryczną (*ang. Universal Dielectric Response - UDR*), zaproponowaną przez Jonshera [33]. Podobnie można opisać zmianę  $\sigma''$  w funkcji częstotliwości (rysunek 5.1b) z tą różnicą, że obserwuje się plateau.

Na krzywej funkcji  $\sigma'(\omega)$  i  $\sigma''(\omega)$  szkła 50.30.20, jak i pozostałych próbek (rysunki 5.1 i 5.2) obserwowane są lokalne odstępstwa od zależności UDR. Widoczne są one jako punkty przegięcia krzywej, reprezentującej  $\sigma' = f(\omega)$  i  $\sigma'' = f(\omega)$ . Najsilniejszy ich wpływ widoczny jest dla częstotliwości, gdy rzeczywista składowa przewodności równa jest dwukrotności  $\sigma_{dc}$ . Można zauważyć, że częstotliwość w której obserwowane są te odstępstwa rośnie wraz ze wzrostem  $\sigma_{dc}$  poszczególnych próbek (rysunek 5.2) oraz ze wzrostem temperatury (rysunek 5.1).

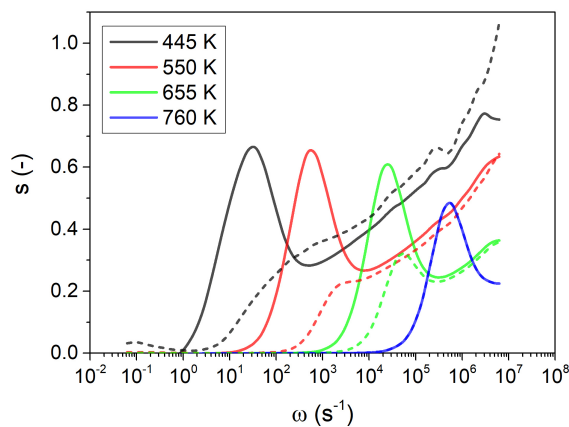
Przy pewnej granicznej częstotliwości  $\omega_0$  w której  $\sigma'(\omega) = 2\sigma_{dc}$ , zachodzi zmiana dominującego charakteru przewodnictwa ze stałoprądowego na zmiennoprądowy, czemu zwykle towarzyszy występowanie maksimum na krzywej  $\epsilon'' = f(\omega)$ . Na rysunku 5.3 przedstawiono wykresy  $\epsilon' = f(\omega)$  i  $\epsilon'' = f(\omega)$  próbki 50.30.20. Na krzywej  $\epsilon'' = f(\omega)$  nie zaobserwowano żadnego maksimum, ale dla częstotliwości odpowiadającej warunkowi  $\sigma'(\omega) = 2\sigma_{dc}$  widoczne jest pewne lokalne zaburzenie ogólnego trendu tej funkcji, któremu odpowiada typowa dla procesu relaksacyjnego zmiana wartości przenikalności elektrycznej  $\epsilon' = f(\omega)$ . Prowadzi to do wniosku, że obserwowany kształt krzywej  $\epsilon'' = f(\omega)$  wynika z dużego, w stosunku do relaksacji, wpływu przewodnictwa stałoprądowego na zespoloną składową przenikalności elektrycznej. Podobnie do przewodności, także w przypadku przenikalności elektrycznej obserwuje się wyraźną zmianę wartości pomiędzy pomiarami wykonanymi na próbce podczas pierwszego grzania, a chłodzenia.

W układzie wykazującym wyraźne przejście od przewodnictwa stałoprądowego do zmiennoprądowego parametr  $s$  rozumiany jako

$$s(\omega) = \frac{\ln \sigma'(\omega)}{\ln \omega}, \quad (5.2)$$



Rysunek 5.3: Zmierzona rzeczywista składowa przenikalności elektrycznej próbki 50.30.20 w funkcji częstości w różnych temperaturach. Linią ciągłą oznaczono wyniki dla pomiaru podczas grzania próbki, a linią przerywaną podczas chłodzenia.



Rysunek 5.4: Parametr  $s$  w funkcji częstości wykreślony dla wybranych temperatur, otrzymany na podstawie pomiaru szkła 50.30.20. Linią ciągłą oznaczono wyniki dla pomiaru podczas grzania próbki, a linią przerywaną podczas chłodzenia.



powinien podlegać łagodnej zmianie od wartości 0 (dla  $\omega \rightarrow 0$ ) stałej charakterystycznej dla danego materiału (dla  $\omega \rightarrow \infty$ ). Natomiast, w układach charakteryzujących się występowaniem więcej niż jednego procesu relaksacyjnego zaobserwowano, że funkcja  $s(\omega)$  (zgodnie z równaniem 5.2) wykazuje lokalne maksima, a nawet przyjmuje wartości większe od jedności [16, 33, 45, 98–100].

Obliczoną dla próbki 50.30.20 zgodnie z równaniem 5.2 funkcję wykładnika  $s = f(\omega)$  pokazano na rysunku 5.4. Jak widać, w tej przykładowej próbce dla pewnej częstości parametr  $s$  osiąga lokalne maksimum (którego położenie silnie zależy od temperatury), po czym maleje, by znów wrastać w kierunku wartości 1 przy wysokich częstościach. Obecność lokalnego maksimum sugeruje zachodzący w tych częstościach proces relaksacji elektrycznej nakładający się z efektem przejścia od zakresu częstości, gdzie  $\sigma_{dc} > \sigma_{ac}$  do zakresu, gdzie  $\sigma_{dc} < \sigma_{ac}$ . Wspomniane lokalne maksimum z różnym natężeniem widoczne jest we wszystkich przebadanych w tej pracy szklach (rysunek 5.2). Obecność drugiego procesu relaksacyjnego widoczna jest również na krzywych rzeczywistej i urojonej składowej przenikalności elektrycznej  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  w funkcji częstości (rysunek 5.3). Przenikalność elektryczna ulega wzrostowi w wyniku dwóch procesów relaksacji, a wielkości tych wzrostów są zależne od temperatury. Na przykład, dla próbki 50.30.20 w temperaturze 445 K wzrost widoczny w wyższych częstościach o wartości  $\Delta\epsilon \approx 13$  obserwowany jest w okolicy częstości  $\omega_m$ , dla której  $m''(\omega)$  przyjmuje wartość maksymalną, podczas gdy drugi, widoczny w niższych częstościach, odpowiedzialny jest za silniejszy wzrost o wartość  $\Delta\epsilon \approx 100$ . W celu oszacowania parametrów obydwu procesów, widma impedancyjne próbek zostały poddane analizie poprzez dopasowywanie obwodów zastępczych, co opisano w rozdziale 5.3.

Na rysunku 5.4 pokazano, że na skutek zwiększania temperatury pomiaru położenie lokalnego maksimum parametru  $s$  ulegało przesunięciu w kierunku wyższej temperatury oraz, że jego intensywność malała. Co więcej, widoczny zanik tego maksimum na skutek oddziaływania zwiększonej temperatury był trwały, o czym świadczą pomiary wykonane powtórnie w niższej temperaturze. Powyższe obserwacje wskazują na fakt, że proces relaksacyjny odpowiedzialny za obserwowane maksimum na skutek podwyższonej temperatury traci na względnej sile wobec pozostałych procesów wpływających na mierzone  $\sigma'(\omega, T)$ .

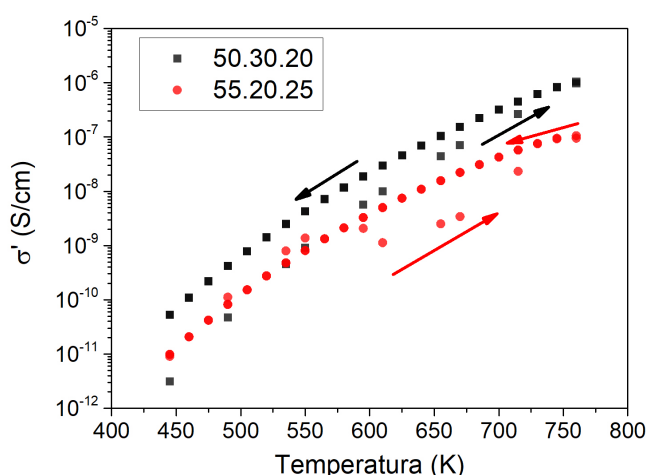
## 5.2 Ogólna charakterystyka właściwości elektrycznych w funkcji temperatury

Na rysunku 5.5 przedstawiono wykresy zależności przewodności dc w funkcji temperatury zmierzonych dla przykładowych próbek 55.20.25 i 50.30.20. Widać na nim, wyraźny wzrost  $\sigma_{dc}$  mierzonej w temperaturze 445 K na początku i na końcu cyklu pomiarowego. Zmiana ta, przy pierwszym procesie grzania - chłodzenia, wyniosła od 10 (szkło 55.10.35) do 124 (szkło 65.15.20 - rysunek 5.6) krotności przewodności przed wygrzewaniem (tabela 5.1). Największą względną zmianę zaobserwowano w próbkach 55.25.20 (37-krotną), 60.25.15 (46-krotną), 65.10.25 (89-krotną), 65.15.20 (124-krotną) i 70.10.20 (93-krotną), przy czym widoczna jest zależność pomiędzy względną zmianą przewodności a zawartością tlenku manganu.

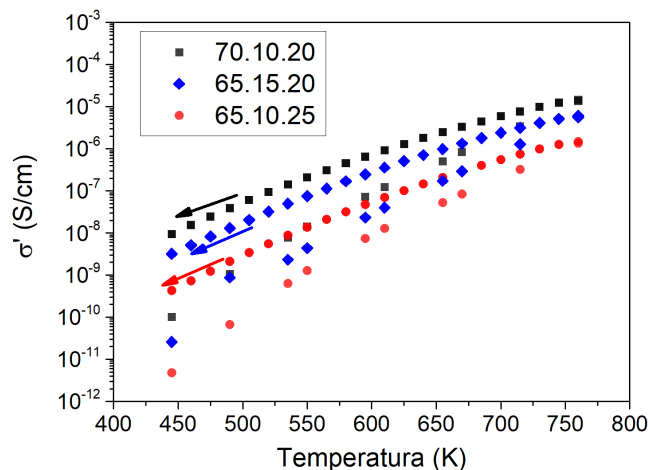
Powyższy proces obserwowany był wyłącznie przy pierwszym procesie grzania-chłodzenia, natomiast kolejne pomiary wykazały nieznaczny wzrost przewodności (kolejne krzywe pomiarowe pokazano na przykładzie próbki 55.15.30 na rysunku 5.7). Powtórzenie pomiaru po sześciomiesięcznej przerwie wskazało, że wartość przewodności nie wracała do wartości sprzed procesu wygrzewania próbki w trakcie ostatniego pomiaru, a zatem obserwowana zmiana przewodności w funkcji temperatury miała charakter nieodwracalny. w dalszej części pracy przez wartość  $\sigma_{dc}$  należy rozumieć wartość przewodności dc po wygrzewaniu, o ile nie zaznaczono inaczej.

Oprócz powyżej opisanego procesu, zaobserwowano jeszcze jeden, występujący wyłącznie w próbkach 50.15.35, 50.20.30, 50.25.25 i 55.20.25. Występuje w nich silny (o około jeden rząd wielkości) spadek przewodności podczas grzania pomiędzy temperaturą 595 K a 610 K, po przekroczeniu której przewodność nadal rosła z temperaturą do 760 K. Nie zaobserwowano natomiast podobnej zmiany na krzywej chłodzenia, co wskazuje na nieodwracalność obserwowanego procesu. Na przykładzie próbki 55.20.25 (rysunek 5.5) widać wyraźnie, że mimo występowania skoku na krzywej grzania nadal można zaobserwować łagodną zmianę  $\sigma_{dc}(T)$  podczas wygrzewania.

Wzrost przewodności na skutek wygrzewania szkła  $50\text{MnO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$  w temperaturze od 820 K do 970 K (do 50 K powyżej  $T_g$ ) został po raz pierwszy zaobserwowany przez

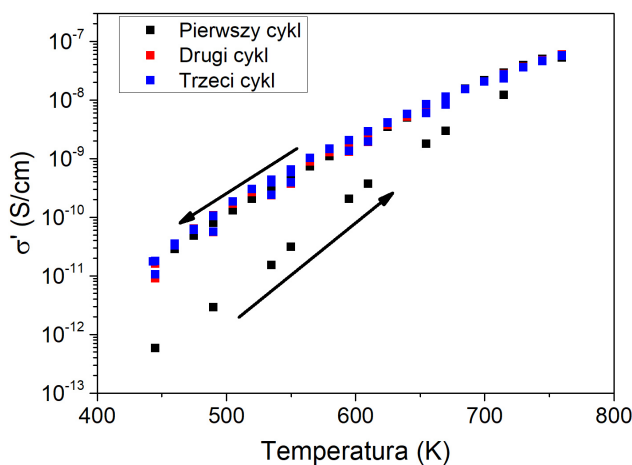


Rysunek 5.5: Przewodnictwo dc jako funkcja temperatury szkieł 50.25.25 i 50.30.20. Strzałką zaznaczono kolejność wykonanych pomiarów.



Rysunek 5.6: Przewodnictwo dc jako funkcja temperatury szkieł 70.10.20, 65.15.20 i 65.10.25. Strzałką zaznaczono kolejność wykonanych pomiarów.

McMillana [4]. Zgodnie z jego badaniami, wraz ze wzrostem temperatury oraz ciśnienia parcjalnego tlenu w atmosferze zastosowanej podczas wygrzewania próbek, zwiększeniu ulegała ich przewodność powierzchniowa, a gdy zastosowano atmosferę redukującą (Ar lub 10%  $H_2$  + 90 % Ar) przewodność ulegała zmniejszeniu. Natomiast, zmiana taka nie została zaobserwowana wobec przewodności objętościowej. McMillan [4] podjął próbę wyjaśnienia tego zjawiska. Na podstawie pomiarów widma absorpcji światła widzialnego i bliskiej podczerwieni ustalił, że na skutek oddziaływania w podwyższonej temperaturze atmosfery utleniającej na szkło, zmiana ulega poziom utlenienia przynajmniej części manganu wchodzącego w skład szkła z  $Mn^{2+}$  na  $Mn^{3+}$ . Jest to możliwe, ponieważ podczas topienia szkła w wysokiej temperaturze (1500 - 1700K), ustala się pewna równowaga pomiędzy koncentracją jonów manganu  $Mn^{2+}$  i  $Mn^{3+}$ , która na skutek szybkiego chłodzenia szkła zostaje przeniesiona do niskich temperatur jako stan metastabilny.



Rysunek 5.7: Wykres składowej rzeczywistej przewodności szkła 55.15.30 w zależności od temperatury i cyklu grzania-chłodzenia. Strzałkami zaznaczono kierunek pierwszego cyklu pomiarów.



Tabela 5.1: Wartość przewodności stałoprądowej  $\sigma_{dc}$  w temperaturze 445 K na początku i na końcu cyklu pomiarowego. Niepewność pomiarowa wynosiła poniżej 1%.

| L. p. | MnO<br><i>mol%</i> | SiO <sub>2</sub><br><i>mol%</i> | $\sigma_{\text{przed}}$ (445 K)<br><i>S/cm</i> | $\sigma_{\text{po}}$ (445 K)<br><i>S/cm</i> | $\sigma_{\text{po}}/\sigma_{\text{przed}}$<br>- |
|-------|--------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1     | 50                 | 10                              | $1,96 \cdot 10^{-13}$                          | $1,60 \cdot 10^{-12}$                       | 8,2                                             |
| 2     |                    | 15                              | $8,75 \cdot 10^{-13}$                          | $4,27 \cdot 10^{-13}$                       | 0,5                                             |
| 3     |                    | 20                              | $4,09 \cdot 10^{-12}$                          | $5,89 \cdot 10^{-12}$                       | 1,4                                             |
| 4     |                    | 25                              | $9,60 \cdot 10^{-12}$                          | $1,19 \cdot 10^{-11}$                       | 1,2                                             |
| 5     |                    | 30                              | $3,12 \cdot 10^{-12}$                          | $5,25 \cdot 10^{-11}$                       | 16,8                                            |
| 6     | 55                 | 10                              | $5,80 \cdot 10^{-11}$                          | $6,19 \cdot 10^{-10}$                       | 11                                              |
| 7     |                    | 15                              | $5,82 \cdot 10^{-13}$                          | $1,60 \cdot 10^{-11}$                       | 28                                              |
| 8     |                    | 20                              | $9,08 \cdot 10^{-12}$                          | $9,89 \cdot 10^{-12}$                       | 1,1                                             |
| 9     |                    | 25                              | $1,68 \cdot 10^{-12}$                          | $6,26 \cdot 10^{-11}$                       | 37                                              |
| 10    | 60                 | 5                               | $1,20 \cdot 10^{-11}$                          | $1,90 \cdot 10^{-10}$                       | 16                                              |
| 11    |                    | 10                              | $4,19 \cdot 10^{-9}$                           | $1,21 \cdot 10^{-10}$                       | 3                                               |
| 12    |                    | 15                              | $1,42 \cdot 10^{-10}$                          | $3,06 \cdot 10^{-10}$                       | 2,2                                             |
| 13    |                    | 20                              | $2,86 \cdot 10^{-10}$                          | $1,16 \cdot 10^{-09}$                       | 4,1                                             |
| 14    |                    | 25                              | $1,06 \cdot 10^{-11}$                          | $4,83 \cdot 10^{-10}$                       | 46                                              |
| 15    |                    | 30                              | $1,01 \cdot 10^{-09}$                          | $3,01 \cdot 10^{-09}$                       | 3                                               |
| 16    | 65                 | 10                              | $4,79 \cdot 10^{-12}$                          | $4,26 \cdot 10^{-10}$                       | 89                                              |
| 17    |                    | 15                              | $2,56 \cdot 10^{-11}$                          | $3,17 \cdot 10^{-09}$                       | 124                                             |
| 18    | 70                 | 10                              | $1,01 \cdot 10^{-10}$                          | $9,39 \cdot 10^{-09}$                       | 93                                              |

Jako że równowagowy poziom utlenienia manganu maleje ze wzrostem temperatury [23], to stosunek  $\text{Mn}^{2+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$  w próbce schłodzonej do temperatury pokojowej jest przesunięty w kierunku niższego poziomu utlenienia względem stanu równowagowego. Natomiast, podczas wygrzewania energia układu się zwiększa wystarczająco, by możliwe było utlenianie jonów manganu na skutek reakcji  $2\text{Mn}^{2+} + o \rightarrow 2\text{Mn}^{3+} + \text{O}^{2-}$ . Według McMillana [4], tak powstający jon tlenu wbudowuje się w sieć szklotwórczą  $\text{SiO}_2$  zgodnie z reakcją  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \rightleftharpoons \text{Si}-\text{O}^- + \text{O}^- - \text{Si} \rightleftharpoons$  powodując rozerwanie mostka tlenowego pomiędzy atomami krzemu. Jako że mangan obecny jest w szkle głównie na drugim stopniu utlenienia, to wraz ze wzrostem koncentracji jonów  $\text{Mn}^{3+}$  zwiększeniu ulega liczba rozerwanych mostków tlenowych oraz par  $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$  pomiędzy którymi może dochodzić do przeskoków elektronów. W efekcie prowadzi to do wzrostu liczby nośników ładunku, czego efektem jest zwiększanie się obserwowanej przewodności próbki.

Zaobserwowany wzrost przewodności w badanych szklach w temperaturze 445 K osiągał wartość od jednego do dwóch rzędów wielkości (tabela 5.1), podczas gdy obserwowane przez McMillana zmiany osiągały nawet pięć rzędów wielkości (od  $10^{-14}$  S/cm do  $10^{-9}$  S/cm). Tak duża różnica wzrostu przewodności pomiędzy badanymi próbkami a szkłem otrzymanym przez McMillana [4] może wynikać z faktu, że próbki szkła  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  podczas pomiaru poddawane były wpływowi temperatury sięgającej co najwyżej 760 K (czyli 50 K poniżej  $T_g$ ), podczas gdy w pracy McMillana [4] próbki  $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  wygrzewane były w temperaturze o około 50 K wyższej. Istotną różnicę stanowi ponadto fakt, że próbki szkła  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  wygrzewane były w maksymalnej temperaturze 760 K przez około 2 godziny (co wynikało z przyjętej procedury stabilizacji temperatury przed pomiarem), podczas gdy McMillan wygrzewał próbki przez czas 4 godzin. Po-

wtórzenie procesu wygrzewania w temperaturze 760 K nie powodowało dalszych istotnych zmian przewodności badanych w tej pracy szkieł. Nie można zatem uznać, by tak słaba (w stosunku do obserwacji McMillana) zmiana  $\sigma_{dc}$  wynikała z niedostatecznego czasu wygrzewania. Można natomiast przypuszczać, że różnica składu chemicznego, w znacznie większym stopniu niż różnica temperatury wygrzewania, jest odpowiedzialna za tak silną różnicę w zmianach przewodności pomiędzy próbkami zawierającymi trójtlenek glinu i boru. Zatem istotną rolę w procesie utleniania musiałby odgrywać trójtlenek glinu oraz jego wpływ na stopień utlenienia manganu na etapie przygotowywania oraz wygrzewania szkła.

Zaproponowane przez McMillana [4] wyjaśnienie zjawiska znajduje potwierdzenie w pomiarach termogravimetrycznych próbek (rozdział 4.2), które wykazały widoczny wzrost masy szkła powyżej temperatury przejścia szklistego we wszystkich badanych próbkach. Jako że jedynym mogącym podlegać utlenieniu pierwiastkiem w szkło jest mangan, to bardzo prawdopodobnym jest, że odpowiedzialnym za wzrost masy jest proces utleniania manganu.

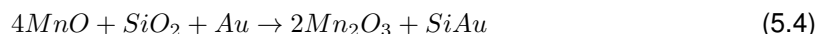
Proces skokowej zmiany przewodności w 600 K obserwowany w próbkach 50.15.35, 50.20.30, 50.25.25 i 55.20.25, nie powodował żadnego sygnału, który byłby widoczny podczas analizy termicznej DSC lub termogravimetrycznej (TG) (rysunek 4.4). Zmiana przewodności jest silna (1-2 rzędy wielkości), zatem gdyby był to proces mający charakter objętościowy (na przykład krystalizacją lub utlenianiem/redukcją jonów manganu). Tymczasem wolny proces (na przykład zmiana składu chemicznego poprzez dyfuzję jonów tlenu) nie powinien być tak wyraźnie widoczny na krzywej  $\sigma_{dc} = f(T)$  (rysunek 5.7). Możliwe zatem, że obserwowany w temperaturze 595 K - 610 K proces ma charakter powierzchniowy, co tłumaczyłoby jego silny wpływ na przewodność dc przy jednoczesnym braku widocznego sygnału na krzywych DSC i TG. Interesującym jest fakt, że wspomniany proces obserwowany jest w próbkach zawierających stosunkowo dużo  $\text{SiO}_2$  (od 25 do 35 mol%) i stosunkowo niewiele  $\text{MnO}$  (od 50 do 55 mol%), ale nie w próbce 50.30.20 i 55.25.20. Porównując obrazy SEM próbek 50.30.20 oraz 55.25.20 (rysunek 4.6d i 4.6i), można w pierwszej dostrzec obecność obszarów o średnicy 1  $\mu\text{m}$ , gdzie widoczne są wydzielania fazy bogatej w  $\text{SiO}_2$ , natomiast w próbce 55.25.20, widoczne są niewielkie obszary o średnicy od 10 nm do 100 nm, o nieznanym składzie. Można przypuszczać, że obecność tych wydzieleni powoduje obniżenie zawartości tlenu krzemu w matrycy szkła, co w następstwie ogranicza występowanie wyżej opisanego efektu i tłumaczy jego brak w próbkach 50.30.20 i 55.25.20.

Jednym z możliwych mechanizmów występowania procesu skokowej zmiany przewodności w okolicy 600 K jest powstawanie specyficznego obszaru na pograniczu próbki i naparowanej złotej elektrody. Tworzenie się faz międzymetalicznych Au-Mn lub Au-B jest tu mało prawdopodobne, ponieważ próbki składają się z tlenków tych pierwiastków, a temperatury potrzebna do utworzenia się stopu eutektycznego Au-B lub Au-Mn wynoszą odpowiednio 1330 K i 1230 K [101, 102]. Jedynie temperatura tworzenia się stopu eutektycznego Au-Si wynosi poniżej 760K, dokładniej 640 K [103], co odpowiada mniej więcej obserwowanej temperaturze procesu (600K). Jednakże, prawdopodobieństwo wystąpienia krzemu w niezwiązanej postaci wewnątrz szkła jest niewielkie. Rozwiązanie powyższego problemu może stanowić mechanizm zaproponowany dla szkieł tlenkowych i zaobserwowany przez Silversmitha i in. oraz Evansa i in. [104, 105]. Według nich, jeśli  $\text{SiO}_2$  zostanie pokryte metalem (np. talem), który charakteryzuje się większą entalpią tworzenia tlenu niż krzem, wówczas w podwyższonej temperaturze może dojść do przeniesienia tlenu z krzemu na naparowany metal z jednoczesnym utworzeniem się związku metalicznego

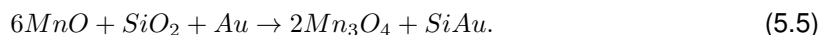
krzemu zgodnie z równaniem



Wiedząc, że entalpia tworzenia się  $SiO_2$ ,  $Mn_2O_3$  oraz  $Mn_3O_4$  wynosi odpowiednio -910 kJ/mol, -962 kJ/mol i -1387 kJ/mol [106, 107], i że mangan występuje w szkłe głównie na drugim stopniu utlenienia można podejrzewać, że w obecności złota na powierzchni może dojść do jednej z dwóch reakcji



lub

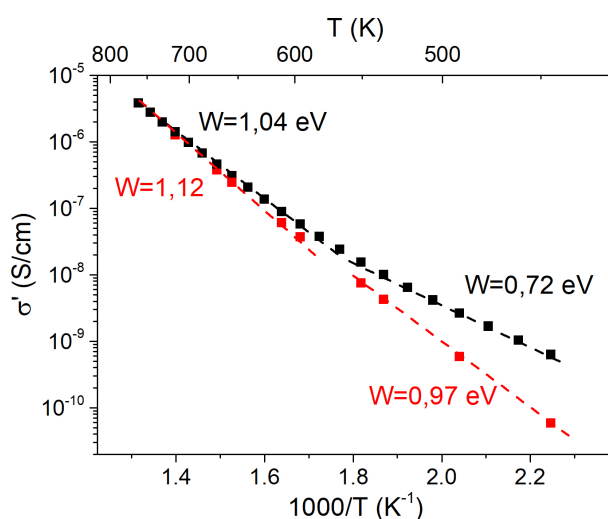


Występowanie powyższego zjawiska w temperaturze bliskiej tworzeniu się stopu eutektycznego AuSi (640K [103]) tłumaczyłoby obserwowaną zmianę przewodności w temperaturze 595 - 610 K oraz brak sygnały na krzywej DSC, który mógłby się pojawić dopiero wówczas, gdy w kontakcie z próbką znajdowałoby się metaliczne złoto. Na słuszność tezy zakładającej redukcję krzemu wskazuje brak zaobserwowania takiego procesu w szklach  $MnO-B_2O_3$  przez Murawskiego [108]. z powyższych informacji wynika, że kluczowa dla tego procesu jest obecność atomów krzemu. Można zatem stwierdzić, że prawdopodobnym mechanizmem odpowiedzialnym za spadek przewodności w temperaturze 595 - 610 K jest tworzenie się warstwy międzyfazowej na granicy pomiędzy naparowaną złotą elektrodą a szkłem.

Niejasne pozostaje w jaki dokładnie sposób tworzenie się warstwy powierzchniowej powoduje spadek przewodności szkła w temperaturze 595 - 610 K.

### Energia aktywacji przewodnictwa dc

Najpopularniejsze modele przewodnictwa elektrycznego ciał amorficznych [12, 31, 37, 41, 43, 109] prowadzą do eksponencjalnej zależności przewodności dc od temperatury zgodnie



Rysunek 5.8: Wykres Arrheniusa przewodności szkła 55.10.35 w zakresie temperatur od 445 K do 760 K. Czerwone punkty odpowiadają pomiarom przeprowadzonym w trakcie pierwszego grzania próbki, natomiast czarne pomiarom w trakcie chłodzenia.

Tabela 5.2: Wartość wysoko i nisko temperaturowej efektywnej energii aktywacji przewodnictwa dc wyznaczonej na podstawie równania 5.6 w zakresie temperatury od 610 do 760 K i od 445 K do 550 K.

| L. p. | MnO<br><i>mol%</i> | SiO <sub>2</sub><br><i>mol%</i> | W( <i>T</i> > 610K)<br><i>eV</i> | W( <i>T</i> < 550K)<br><i>eV</i> |
|-------|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1     | 50                 | 10                              | 1,17(10)                         | 0,90(9)                          |
| 2     |                    | 15                              | 1,01(9)                          | 1,04(10)                         |
| 3     |                    | 20                              | 0,87(9)                          | 0,80(9)                          |
| 4     |                    | 25                              | 0,91(8)                          | 0,96(9)                          |
| 5     |                    | 30                              | 0,97(10)                         | 0,94(8)                          |
| 6     | 55                 | 10                              | 1,04(3)                          | 0,72(5)                          |
| 7     |                    | 15                              | 0,88(7)                          | 0,73(7)                          |
| 8     |                    | 20                              | 0,85(9)                          | 0,93(10)                         |
| 9     |                    | 25                              | 0,92(8)                          | 0,88(7)                          |
| 10    | 60                 | 5                               | 1,09(6)                          | 0,74(5)                          |
| 11    |                    | 10                              | 0,96(3)                          | 0,96(3)                          |
| 12    |                    | 15                              | 1,06(2)                          | 0,97(2)                          |
| 13    |                    | 20                              | 1,01(7)                          | 0,85(5)                          |
| 14    |                    | 25                              | 0,81(8)                          | 0,75(7)                          |
| 15    |                    | 30                              | 0,97(8)                          | 0,86(6)                          |
| 16    | 65                 | 10                              | 0,85(4)                          | 0,78(5)                          |
| 17    |                    | 15                              | 0,78(6)                          | 0,73(5)                          |
| 18    | 70                 | 10                              | 0,76(7)                          | 0,71(7)                          |

z ogólnym równaniem

$$\sigma_{dc} = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-W}{kT}\right), \quad (5.6)$$

gdzie czynnik  $A/T$  ma wymiar przewodności elektrycznej, a przez parametr  $W$ , oznacza się pozorną energię aktywacji procesu przewodnictwa. Określenie „pozorna” odnosi się do faktu, że tak rozumiana  $W$  w większości badanych szkieł zawierających tlenki metali przejściowych [12, 16, 31, 45] nie jest stałą, lecz zmienia się z temperaturą. Zależność  $\sigma_{dc} = f(1/T)$  pokazano na rysunku 5.8. Pozorna energia aktywacji przewodnictwa dc dla szkła 55.10.35 na krzywej grzania zmienia się od 0,97 do 1,12 eV, by na krzywej chłodzenia maleć od 1,04 do 0,72 eV. Obniżanie się efektywnej energii aktywacji wraz ze spadkiem temperatury (tabela 5.2) zaobserwowano w niemal wszystkich próbkach za wyjątkiem 50.15.35, 50.25.25 i 55.20.25, w których to nastąpił wzrost o 0,03-0,08 eV. Warto tu zwrócić uwagę, że w próbkach tych zaobserwowano proces szybkiej zmiany przewodności w temperaturze 595-610 K.



### 5.3 Analiza obwodów zastępczych

Przebiegi funkcji  $\sigma'(\omega)$  (rysunek 5.2) i  $m''(\omega)$  (rysunek 5.9) z częstością wskazują, że w badanym szkłe występuje więcej niż jeden proces relaksacyjny. W celu wydzielenia parametrów poszczególnych procesów z całkowitej przewodności materiału, przeprowadzono analizę właściwości elektrycznych układu poprzez numeryczne dopasowanie funkcji zespolonej impedancji ( $Z^*(\omega)$ ) do zastępczego obwodu elektrycznego. Dwa równoważne obwody, mające odzwierciedlać zmiany przewodności z częstością w materiale wykazującym dwa procesy relaksacji elektrycznej, pokazano na rysunku 5.10. Pierwszy obwód, nazywany układem Voigta [35], odpowiada układowi gdzie ładunek elektryczny najpierw przepływa przez jedną warstwę materiału o charakterystycznej rezystancji  $R_1$  i pojemności  $C_1$ , a następnie przez drugą warstwę charakteryzującą się rezystancją  $R_2$  i pojemnością  $C_2$  [35,47]. W takim układzie, w celu pokonania całego materiału przy stałej polaryzacji, nośnik ładunku musi zawsze pokonać sumę rezystancji  $R_1$  i  $R_2$ . Drugi obwód, nazywany układem Maxwella [35], opisuje sytuację kiedy ładunek elektryczny może być transportowany poprzez obszar łączący obie elektrody o charakterystycznej rezystancji  $R_\alpha$  i pojemności  $C_\alpha$ , oraz przez proces do niego równoległy, ale częściowo lub całkowicie blokowany o rezystancji  $R_\beta$  i  $C_\beta$ . Ze względu na fakt, że pomiarom poddawany jest materiał amorficzny można się spodziewać, że rozkłady czasów relaksacji poszczególnych procesów elektrycznych będą znaczące. Ze względu na jego występowanie zamiast elementów  $C_1(C_\alpha)$  i  $C_2(C_\beta)$  zaproponowano wykorzystanie elementów  $CPE_1$  (lub  $CPE_\alpha$ ) i  $CPE_2$  (lub  $CPE_\beta$ ) jako odpowiadających rozkładowi czasu relaksacji zgodnie z modelem Cole'a i Cole'a [53].

Impedancję elementu  $CPE$  definiuje się jako

$$Z^* = \frac{1}{A(j\omega)^s} = \frac{1}{(j\omega\tau)^s}, \quad (5.7)$$

gdzie  $A = \tau^s$ , a  $\tau$  odpowiada czasowi własnemu procesowi relaksacyjnemu związanego z elementem  $CPE$ . Rozwinięcie czynnika  $A(j\omega)^s$  w układzie liczb zespolonych wynosi

$$A(j\omega)^s = a (\omega^2)^{s/2} [\cos(s\frac{\pi}{2}) + j\sin(s\frac{\pi}{2})]. \quad (5.8)$$

Impedancję odpowiadającą  $i$ -temu pojedynczemu procesowi relaksacyjnemu w układzie Voigta (rysunek 5.10(a)) opisuje równanie

$$Z_i^* = \frac{R_i}{1 + R_i A_i(j\omega)^s}, \quad (5.9)$$

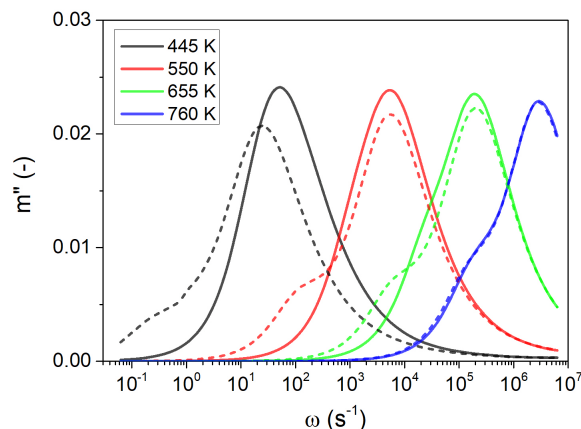
a całkowita impedancja obwodu Voigta złożonego z  $n$  bloków będzie równa ich sumie. Natomiast, w przypadku konstrukcji obwodu zgodnie z modelem Maxwella (rysunek 5.10(b)), impedancja bloku  $R_\alpha$  i  $CPE_\alpha$  daje się opisać równaniem 5.9, podczas gdy szeregowo połączonego bloku  $R_\beta$  i  $CPE_\beta$  impedancja wynosi

$$Z_\beta^* = R_\beta + \frac{1}{A_\beta(j\omega)^s}. \quad (5.10)$$

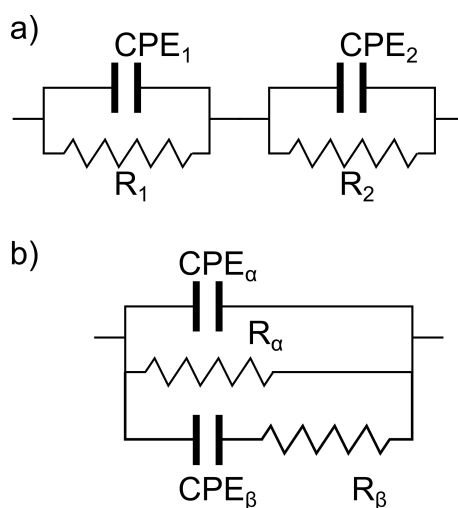
Całkowitą impedancję obwodu Maxwella o dwóch procesach relaksacyjnych opisuje równanie

$$Z^* = \frac{Z_\alpha^* \cdot Z_\beta^*}{Z_\alpha^* + Z_\beta^*} = \frac{(Q+1)(U+1)}{A_\alpha(j\omega)^{s_\alpha}[(Q+1)(U+1)] + \frac{1}{R_\alpha}[(Q+2)(U+2) + QR_\alpha A_\beta(j\omega)^{s_\beta} - 3]}, \quad (5.11)$$

gdzie  $Q$  odpowiada  $R_\alpha A_\alpha(j\omega)^{s_\alpha}$ , natomiast  $U$  reprezentuje  $R_\beta A_\beta(j\omega)^{s_\beta}$ . Równanie 5.11 ukazuje złożoność problemu dopasowania danych do wypadkowej impedancji układu, które przeprowadza się metodami numerycznymi.



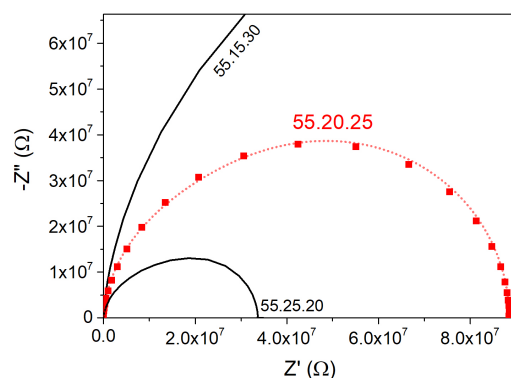
Rysunek 5.9: Zależność urojonej składowej modułu elektrycznego od częstości otrzymana dla szkła 50.30.20.



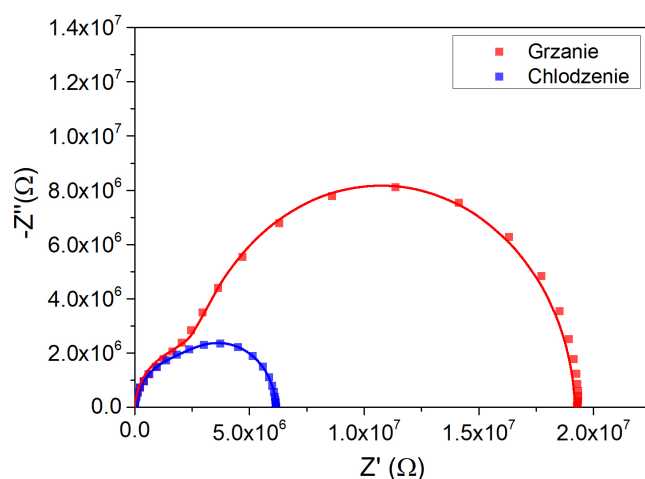
Rysunek 5.10: Zaproponowane schematy obwodów zastępczych a) Voigta i b) Maxwella odpowiadające dwóm procesom relaksacji [35].

Przykładowe dane w postaci wykresu zespolonej od rzeczywistej impedancji elektrycznej szkła 55.20.25 w temperaturze 550K (nazywany także wykresem Nyquista [110]) pokazano na rysunku 5.11. Dane te otrzymano przed ustabilizowaniem się przewodności na skutek wygrzewania. Próbkę 55.20.25 odpowiada zależność widoczna jako duży półokrąg, który jest zniekształcony od strony wysokich częstości. Obecność tego zniekształcenia wynika z obecności dwóch procesów mających wpływ na całkowitą impedancję próbki. Najwyraźniej jest ono widoczne w przypadku próbek 70.10.20, 65.15.20, 65.10.25, 60.25.15, 55.25.20 i 50.30.20. W pozostałych próbkach wpływ drugiego procesu nie jest aż tak widoczny, jednakże próba dopasowania obwodów zastępczych do zebranych danych wymagała zastosowania obwodu odzwierciedlającego dwa procesy relaksacyjne. Obecność obydwu procesów związanych z obserwowanymi relaksacjami stwierdzono zarówno przed, jak i po procesie wygrzewania. Powyższa obserwacja potwierdza wniosek o obecności dwóch procesów wyciągnięty na podstawie przebiegu wykładnika  $s$  (rozdział 5.1) w funkcji częstości.

Spośród próbek najwyraźniej wykazujących obecność dwóch procesów, tylko w szklach



Rysunek 5.11: Zależność urojonej od rzeczywistej składowej impedancji szkła 55.20.25. Linia przerywana odwzorowuje najlepsze dopasowanie odpowiadające dwóm procesom relaksacyjnym.



Rysunek 5.12: Wykres urojonej od rzeczywistej składowej impedancji próbki 50.30.20 w temperaturze 610 K wykonane na krzywej grzania oraz chłodzenia. Linia przerywana odwzorowuje najlepsze dopasowanie odpowiadające dwóm procesom relaksacyjnym.

50.30.20 i 70.10.20 na zdjęciach SEM (rysunek 4.9) wyraźna jest obecność dwóch faz. Szkło 50.30.20 charakteryzuje się obecnością amorficznych obszarów o zwiększonej zawartości  $\text{SiO}_2$ , podczas gdy w szkłe 70.10.20 widoczne są kryształy  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{SiO}_2$ . Dobrze widoczną separację faz zaobserwowano ponadto w próbce 50.10.40, ale nie wykazywała ona tak wyraźnej obecności dwóch procesów relaksacyjnych. Być może jest to spowodowane faktem, że w przeciwieństwie do pozostałych, w tym szkłe obserwowane wydzielienia były efektem krystalizacji tlenu boru. Obrazy przełomu pozostałych szkieł obserwowane na zdjęciach SEM wskazują na ich jednorodną strukturę, z odseparowanymi o kilka  $\mu\text{m}$  małymi (o średnicy około 30 nm) bliżej nie zidentyfikowanymi amorficznymi nanostrukturami.

Interesujący jest fakt, że mimo braku wyraźnej obecności fazy rozproszonej na zdjęciach SEM, pomiary na próbkach 65.10.25, 65.15.20 i 60.25.15 również wykazały wyraźną obecność dwóch procesów relaksacyjnych, podobnie do obserwowanych w próbkach 50.30.20, 55.25.20 i 70.10.20. Może być to związane z obserwowaną przez Charlesa i in., Van Wüllena i in., oraz

Tabela 5.3: Wyniki dopasowania zespolonej impedancji w temperaturze 610 K do obwodów zastępczych Maxwella. Symbole  $R_\alpha$  i  $R_\beta$  odpowiadają rezystancji elementów obwodu zastępczego, a  $\tau_\alpha$ ,  $\tau_\beta$ ,  $s_\alpha$  i  $s_\beta$  charakteryzują odpowiednio elementy  $CPE_\alpha$  i  $CPE_\beta$  zgodnie z równaniem 5.7.

| MnO<br>mol% | SiO <sub>2</sub><br>mol% | $R_\alpha$<br>$\Omega$ | $\tau_\alpha$<br>s       | $s_\alpha$<br>- | $R_\beta$<br>$\Omega$ | $\tau_\beta$<br>s        | $s_\beta$<br>- |
|-------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------------|--------------------------|----------------|
| 50          | 10                       | $1,00(1) \cdot 10^8$   | $9,04(15) \cdot 10^{-4}$ | 0,968(4)        | $1,28(14) \cdot 10^8$ | $4,24(44) \cdot 10^{-4}$ | 0,943(16)      |
|             | 15                       | $3,66(1) \cdot 10^8$   | $1,52(1) \cdot 10^{-3}$  | 0,982(1)        | $3,65(12) \cdot 10^8$ | $8,11(28) \cdot 10^{-4}$ | 0,914(5)       |
|             | 20                       | $6,12(1) \cdot 10^7$   | $4,51(5) \cdot 10^{-4}$  | 0,975(3)        | $6,69(35) \cdot 10^7$ | $2,75(14) \cdot 10^{-4}$ | 0,951(8)       |
|             | 25                       | $1,09(1) \cdot 10^7$   | $9,90(10) \cdot 10^{-5}$ | 0,955(3)        | $1,58(7) \cdot 10^7$  | $9,52(40) \cdot 10^{-5}$ | 0,971(9)       |
|             | 30                       | $6,17(1) \cdot 10^6$   | $5,74(7) \cdot 10^{-5}$  | 0,940(5)        | $8,79(40) \cdot 10^6$ | $6,16(96) \cdot 10^{-5}$ | 0,997(8)       |
| 55          | 10                       | $1,54(1) \cdot 10^6$   | $1,41(1) \cdot 10^{-5}$  | 0,963(3)        | $6,10(73) \cdot 10^6$ | $1,12(11) \cdot 10^{-5}$ | 0,997(22)      |
|             | 15                       | $5,41(1) \cdot 10^7$   | $3,27(3) \cdot 10^{-4}$  | 0,970(2)        | $5,45(31) \cdot 10^7$ | $1,18(51) \cdot 10^{-4}$ | 0,994(9)       |
|             | 20                       | $1,43(1) \cdot 10^7$   | $1,10(2) \cdot 10^{-4}$  | 0,967(4)        | $2,48(24) \cdot 10^7$ | $8,19(68) \cdot 10^{-5}$ | 0,993(18)      |
|             | 25                       | $5,90(1) \cdot 10^6$   | $5,50(6) \cdot 10^{-5}$  | 0,958(3)        | $5,20(18) \cdot 10^6$ | $4,82(15) \cdot 10^{-5}$ | 0,979(7)       |
| 60          | 5                        | $2,26(1) \cdot 10^6$   | $3,47(4) \cdot 10^{-5}$  | 0,968(3)        | $7,51(96) \cdot 10^6$ | $2,37(24) \cdot 10^{-5}$ | 0,991(23)      |
|             | 10                       | $1,16(1) \cdot 10^6$   | $1,74(3) \cdot 10^{-5}$  | 0,941(6)        | $5,64(98) \cdot 10^6$ | $1,55(16) \cdot 10^{-5}$ | 0,967(29)      |
|             | 15                       | $2,97(1) \cdot 10^5$   | $7,25(10) \cdot 10^{-6}$ | 0,966(4)        | $8,54(96) \cdot 10^5$ | $4,17(43) \cdot 10^{-6}$ | 0,995(25)      |
|             | 20                       | $3,06(1) \cdot 10^4$   | $4,32(26) \cdot 10^{-7}$ | 0,980(23)       | $9,23(99) \cdot 10^4$ | $2,64(66) \cdot 10^{-7}$ | 0,954(65)      |
|             | 25                       | $8,89(1) \cdot 10^5$   | $7,64(21) \cdot 10^{-6}$ | 0,965(7)        | $5,75(53) \cdot 10^5$ | $2,88(17) \cdot 10^{-6}$ | 0,994(14)      |
|             | 30                       | -                      | -                        | -               | -                     | -                        | -              |
| 65          | 10                       | $1,47(1) \cdot 10^6$   | $1,39(2) \cdot 10^{-5}$  | 0,952(3)        | $1,67(7) \cdot 10^6$  | $1,20(4) \cdot 10^{-5}$  | 0,997(8)       |
|             | 15                       | -                      | -                        | -               | -                     | -                        | -              |
| 70          | 10                       | -                      | -                        | -               | -                     | -                        | -              |

przez Kajinami i in. [27, 28, 62] w szklach MnO-SiO<sub>2</sub> oraz SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> separacją faz występującą w skali długości  $10^{-9}$  m, która uwidacznia się na zdjęciach SEM danego szkła dopiero na skutek długotrwałego wygrzewania w temperaturze bliskiej temperaturze przejścia szklistego.

Związek pomiędzy strukturą a obecnością dwóch procesów relaksacyjnych nie jest wystarczająco jasny, by z pewnością zaproponować odpowiedni elektryczny obwód zastępczy. Przeprowadzono zatem procedurę numerycznego dopasowywania parametrów obwodów zastępczych do danych dla obydwu omówionych modeli. Wyniki dopasowania zespolonej impedancji do zastępczego układu elektrycznego według modelu Voigta (rysunek 5.10a) dla badanych w temperaturze 610 K próbek pokazano w tabeli 5.4. Można zauważyć, że wartości parametrów elementów  $CPE$  ( $Z_{CPE} = (j\tau\omega)^S$ ) i  $R$  obydwu procesów były do siebie zbliżone, a ich różnica nie przekraczała zwykle jednego rzędu wielkości. Żaden z procesów nie wyróżniał się znacznie większą rezystancją lub stałą czasową, co mogłoby świadczyć o występowaniu blokowania ładunku elektrycznego na granicach faz lub granicy próbka-elektroda. Nawet w szklach, w których zaobserwowano spadek przewodności w temperaturze pomiędzy 595 - 610 K, nie udało się zaobserwować obecności procesów cechujących się wysokimi rezystancjami i pojemnościami, charakterystycznymi dla procesów blokowania na granicy próbka-elektroda. Można zatem wykluczyć, by jeden z procesów odpowiadał zjawisku blokowania ładunku elektrycznego na elektrodach, nawet w przypadku gdyby tworzyła się powierzchniowa warstwa AuSi.

Mając na uwadze fakt występowania w niektórych próbkach struktury dwufazowej oraz, że dopasowanie układu Voigta nie wskazuje na obecność blokowania ładunku elektrycznego na elektrodach, przyjęto, że zjawiskiem odpowiedzialnym za obserwowanie dwóch procesów relaksacyjnych jest przewodzenie poprzez dwa ośrodki: matrycę szkła łączącą obydwie elektrody i fazę

Tabela 5.4: Wyniki dopasowania zespolonej impedancji w temperaturze 610 K do obwodów zastępczych Voigta. Symbole  $R_1$  i  $R_2$  odpowiadają rezystancji elementów obwodu zastępczego, a  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $s_1$  i  $s_2$  charakteryzują odpowiednio elementy  $CPE_1$  i  $CPE_2$  zgodnie z równaniem 5.7.

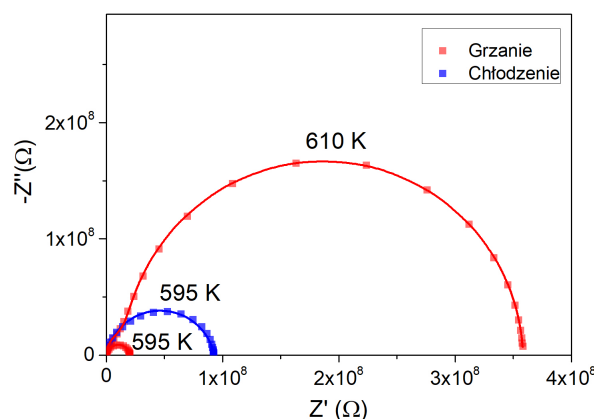
| MnO<br>mol% | SiO <sub>2</sub><br>mol% | $R_1$<br>$\Omega$     | $\tau_1$<br>s            | $s_1$<br>- | $R_2$<br>$\Omega$     | $\tau_2$<br>s            | $s_2$<br>- |
|-------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|------------|-----------------------|--------------------------|------------|
| 50          | 10                       | $1,91(27) \cdot 10^7$ | $3,44(31) \cdot 10^{-4}$ | 0,953(8)   | $8,08(27) \cdot 10^7$ | $1,51(4) \cdot 10^{-3}$  | 0,970(6)   |
|             | 15                       | $3,01(4) \cdot 10^8$  | $2,84(4) \cdot 10^{-3}$  | 0,959(3)   | $6,49(42) \cdot 10^7$ | $5,20(21) \cdot 10^{-4}$ | 0,991(6)   |
|             | 20                       | $4,81(8) \cdot 10^7$  | $8,81(15) \cdot 10^{-4}$ | 0,972(4)   | $1,31(8) \cdot 10^7$  | $1,64(7) \cdot 10^{-4}$  | 0,968(5)   |
|             | 25                       | $7,28(14) \cdot 10^6$ | $2,34(4) \cdot 10^{-4}$  | 0,974(4)   | $3,61(14) \cdot 10^6$ | $4,44(13) \cdot 10^{-5}$ | 0,946(3)   |
|             | 30                       | $4,25(5) \cdot 10^6$  | $1,41(2) \cdot 10^{-4}$  | 0,980(3)   | $1,91(5) \cdot 10^6$  | $2,17(5) \cdot 10^{-5}$  | 0,952(3)   |
| 55          | 10                       | $6,45(75) \cdot 10^5$ | $8,99(50) \cdot 10^{-6}$ | 0,948(3)   | $8,90(75) \cdot 10^5$ | $2,33(10) \cdot 10^{-5}$ | 0,989(7)   |
|             | 15                       | $6,29(30) \cdot 10^6$ | $8,43(27) \cdot 10^{-5}$ | 0,948(4)   | $4,78(3) \cdot 10^7$  | $5,00(3) \cdot 10^{-4}$  | 0,986(2)   |
|             | 20                       | $9,77(40) \cdot 10^6$ | $2,12(7) \cdot 10^{-4}$  | 0,994(7)   | $4,52(39) \cdot 10^6$ | $5,22(30) \cdot 10^{-5}$ | 0,949(5)   |
|             | 25                       | $1,52(4) \cdot 10^6$  | $1,87(5) \cdot 10^{-5}$  | 0,950(4)   | $4,38(4) \cdot 10^6$  | $1,47(2) \cdot 10^{-4}$  | 0,976(4)   |
| 60          | 5                        | $1,46(11) \cdot 10^6$ | $5,51(22) \cdot 10^{-5}$ | 0,990(7)   | $8,02(97) \cdot 10^5$ | $2,04(14) \cdot 10^{-5}$ | 0,950(3)   |
|             | 10                       | $4,28(69) \cdot 10^5$ | $3,32(19) \cdot 10^{-5}$ | 0,986(12)  | $7,31(69) \cdot 10^5$ | $1,37(7) \cdot 10^{-5}$  | 0,917(3)   |
|             | 15                       | $1,96(13) \cdot 10^5$ | $1,13(4) \cdot 10^{-5}$  | 0,995(6)   | $1,01(13) \cdot 10^5$ | $4,23(28) \cdot 10^{-6}$ | 0,937(3)   |
|             | 20                       | $1,24(18) \cdot 10^5$ | $3,00(22) \cdot 10^{-6}$ | 0,934(3)   | $2,15(18) \cdot 10^5$ | $7,69(28) \cdot 10^{-6}$ | 0,997(7)   |
|             | 25                       | $7,47(5) \cdot 10^5$  | $1,44(1) \cdot 10^{-5}$  | 0,998(2)   | $1,42(5) \cdot 10^5$  | $2,16(8) \cdot 10^{-6}$  | 0,906(5)   |
|             | 30                       | $3,81(24) \cdot 10^4$ | $1,13(5) \cdot 10^{-6}$  | 0,928(4)   | $5,50(24) \cdot 10^4$ | $2,70(4) \cdot 10^{-6}$  | 0,999(2)   |
| 65          | 10                       | $4,33(11) \cdot 10^5$ | $5,39(12) \cdot 10^{-6}$ | 0,936(3)   | $1,04(1) \cdot 10^6$  | $3,37(4) \cdot 10^{-5}$  | 0,990(3)   |
|             | 15                       | $1,13(8) \cdot 10^5$  | $1,74(9) \cdot 10^{-6}$  | 0,946(5)   | $2,17(8) \cdot 10^5$  | $5,53(10) \cdot 10^{-6}$ | 0,980(1)   |
| 70          | 10                       | $5,35(41) \cdot 10^4$ | $8,44(57) \cdot 10^{-7}$ | 0,896(7)   | $9,00(41) \cdot 10^4$ | $3,69(10) \cdot 10^{-6}$ | 0,987(7)   |

w niej rozproszoną. Takiej sytuacji odpowiada obwód zastępczy Maxwella, w którym właściwościom matrycy przypisano parametry  $R_\alpha$  i  $CPE_\alpha$  (rysunek 5.10b), natomiast fазie rozproszonej -  $R_\beta$  i  $CPE_\beta$ . Wyniki dopasowania zespolonej impedancji do zastępczego układu elektrycznego według modelu Maxwella (rysunek 5.10b) dla badanych w temperaturze 610 K próbek pokazano w tabeli 5.3. Wartości otrzymanych w ten sposób parametrów  $CPE$  ( $Z_{CPE} = (j\tau\omega)^S$ ) i  $R$  wykorzystano do dalszej analizy poszczególnych procesów relaksacyjnych (rozdział 5.4).

Wykorzystany układ Maxwella (rysunek 5.10b) odzwierciedla dwa procesy relaksacyjne. Tymczasem, w przypadku próbek dwufazowych można się spodziewać trzech efektów: przewodnictwa przez matrycę, przewodnictwa przez fazę rozproszoną, oraz gromadzenia się ładunku na granicy dwóch ośrodków o różnej rezystancji. W badanych szklach dostrzeżono wyłącznie dwa procesy relaksacyjne, co może wynikać z faktu, że stałe czasowe pozostałych procesów są bardzo duże i leżą poza badanym zakresem częstotliwości.

W rozdziale 5.2 wykazano, że proces grzania i chłodzenia próbek silnie wpływa na ich właściwości elektryczne. W celu określenia wpływu tego efektu na poszczególne procesy przeprowadzono dla wszystkich temperatur dopasowanie obwodów zastępczych. Wykresy  $Z'' = f(Z')$  impedancji przykładowej próbki 50.30.20 nie wykazującej skokowej zmiany przewodności w 600 K pokazano na rysunku 5.12. Jak widać, pomiary wykonane w temperaturze 610 K w trakcie grzania i chłodzenia próbki wskazują, że na skutek wygrzewania, silnemu wzrostowi uległa impedancja tylko jednego procesu. Takie samo zachowanie się impedancji zaobserwowano we wszystkich próbkach nie wykazujących skokowej zmiany przewodności w 600 K.

Na przykładzie próbki 50.20.30 pokazano za pomocą wykresu  $Z'' = f(Z')$  zmianę impedancji kolejno w temperaturze 595 K, 610 K przed wygrzewaniem i ponownie w 610 K po wygrze-



Rysunek 5.13: Wykres urojonej od rzeczywistej składowej impedancji próbki 50.20.30 w temperaturze 595 K, 610 K przed wygrzewaniem i ponownie w 595 K po wygrzewaniu.

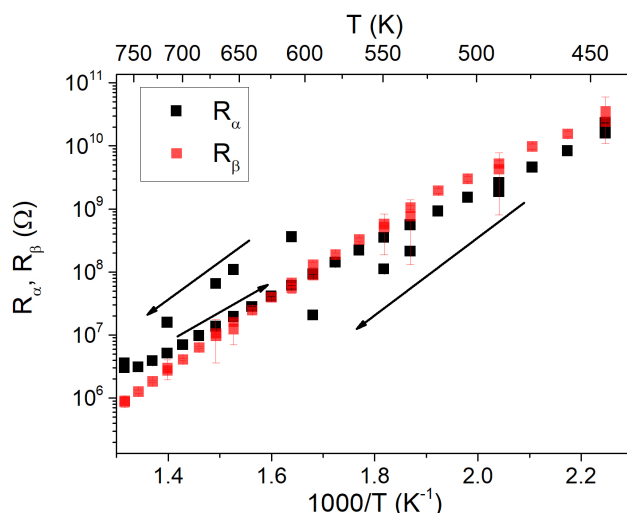
waniu, co pokazano na rysunku 5.13. Jak wspomniano wcześniej, w tym szkłe zaobserwowano spadek przewodności o około jeden rząd wielkości w trakcie grzania pomiędzy temperaturą 595 K a 610 K. Na wykresie zespolonej impedancji (rysunek 5.13) w temperaturze 595 K widoczne jest jedno półkoło. Gdy temperatura wzrasta do 610 K, widoczny jest wzrost rezystancji próbki o ponad rząd wielkości, zaś wygląd wykresu wskazuje na dość wyraźną obecność dwóch procesów relaksacyjnych. Można na tej podstawie stwierdzić, że na skutek procesu w temperaturze powyżej 600 K pojawia się nowy proces powodujący wzrost oporności próbki. Dalsza analiza wskazuje, że po wygrzewaniu w 760 K, oporność tego „nowego” procesu relaksacyjnego ulega zmniejszeniu o niecały rząd wielkości. Podobne wyniki otrzymano dla wszystkich próbek wykazujących skokową zmianę przewodności w okolicy 600 K. Powyższa analiza wskazuje, że zmiany oporności próbki zachodzące na skutek jej próbkę do temperatury 595 - 610 K oraz na skutek wygrzania w 760 K są związane z tym samym procesem relaksacyjnym.

Dopasowanie danych do obwodu zastępczego Maxwella (rysunek 5.10b) wykazało, że zmianom w temperaturze 595 - 610 K oraz na skutek wygrzewania w 760 K podlegały parametry, które powiązano wcześniej z matrycą szkła ( $R_\alpha$  i  $CPE_\alpha$ ). Natomiast te, którym przypisano właściwości obszaru rozproszonego ( $R_\beta$  i  $CPE_\beta$ ) pozostawały niezmienione. Jest to wynik spójny z wcześniejszym założeniem, jakoby proces zachodzący w temperaturze 595 - 610 K, podobnie jak wygrzewanie w 760 K, dotyczył matrycy szkła.

Otrzymane na podstawie dopasowywania obwodów zastępczych parametry  $R_\alpha$  (rezystancji matrycy szkła) i  $R_\beta$  (rezystancji fazy rozproszonej) w funkcji temperatury dla przykładowego szkła 50.20.30 pokazano na rysunku 5.14. Widać na nim, jak ze wzrostem temperatury spada wykładniczo wartość parametru  $R_\alpha$  do 600 K gdzie dochodzi do skokowego wzrostu oporności (co szerzej opisano w rozdziale 5.2) i dalej oporność wykładniczo maleje do 760 K. Następnie na krzywej chłodzenia widoczny jest jej wzrost ze spadkiem temperatury. Krzywe chłodzenia i grzania nie pokrywają się, co wskazuje na trwałą zmianę oporności na skutek działania podwyższonej temperatury. Równolegle, krzywa reprezentująca oporność  $R_\beta$  nie wykazuje ani spadku na skutek wygrzewania, ani nie ulega widocznej zmianie w temperaturze 595 - 610 K.

Na przykładzie szkła 50.20.30 (rysunki 5.13 i 5.14) widać, że zarówno przejście w okolicy 600 K, jak i zmiana oporu poprzez wygrzewanie na odcinku między temperaturą 600 K a 760 K dotyczą tylko parametrów związanych z transportem ładunku przez matrycę szkła, odpowiadającą





Rysunek 5.14: Wykres zmian parametrów  $R_\alpha$  i  $R_\beta$  w funkcji temperatury otrzymanych poprzez dopasowanie numeryczne parametrów układu zastępczego Maxwella do impedancji szkła 50.20.30.

parametrom  $R_\alpha$  i  $CPE_\alpha$ . Tymczasem oddziaływanie temperatury na proces transportu ładunku poprzez proces podlegający blokowaniu jest niezauważalny.

Zgodnie z modelem zaproponowanym przez McMillana [4], zewnętrzny obszar poddawany działaniu powietrza w podwyższonej temperaturze powinien wykazywać spadek oporności, gdyż podlega procesowi utleniania, w wyniku którego zwiększa się liczba nośników ładunku. Jednocześnie, ze względu na ograniczoną dyfuzję tlenu w temperaturze poniżej temperatury przejścia szklistego, ten sam proces nie powinien dotyczyć wnętrza próbki. We wszystkich spośród badanych szkieł są widoczne dwa procesy relaksacyjne (przykładowy wykres szkła 50.20.30 i 50.30.20 pokazano na rysunkach 5.12 i 5.13) jeszcze przed procesem utleniania, mimo że zewnętrzna warstwa materiału o grubości od 0,05 do 0,2 mm została usunięta z całości próbki na etapie przygotowywania elektrod. Powstanie nowej cienkiej warstwy w temperaturze pokojowej jest mało prawdopodobne. Można zatem wykluczyć, by jeden z procesów relaksacyjnych odpowiadał wyłącznie procesom zachodzącym w cienkiej warstwie przypowierzchniowej - tworzącej się na skutek utleniania jonów manganu, tak jak opisał to McMillan w przypadku szkieł  $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ , lub tworzącej się na skutek dyfuzji krzemu do naparowanej złotej elektrody.

Drugą interesującą obserwacją widoczną na rysunku 5.14 jest przecięcie się dwóch linii chłodzenia  $R_\alpha$  (opór matrycy) i  $R_\beta$  (opór fazy rozproszonej) w temperaturze około 600 K. Na krzywej chłodzenia można dostrzec, że opór  $R_\beta$  wykazuje szybszy spadek ze wzrostem temperatury, co świadczy o większej energii aktywacji związanego z nim procesu. Oszacowana pozorna energia aktywacji na podstawie zależności zmiany oporu  $R_\alpha$  i  $R_\beta$  według zależności Arrheniusa (równanie 5.6) w zakresie temperatur od 600 K do 745 K wyniosła odpowiednio 0,87 eV dla  $R_\alpha$  i 1,15 eV dla  $R_\beta$ , przy czym wartości obserwowanej pozornej energii aktywacji szkła 50.20.30 jako całości wyniosła w tym zakresie 0,88 eV. Podobnie w niskich temperaturach, wpływ zmiany oporu  $R_\beta$  na obserwowaną energię aktywacji próbki był nieznaczny ( $W_{R_\beta}(445 - 610K) = 0,79$  eV,  $W_{R_\beta}(445 - 610K) = 0,82$  eV,  $W_{50.20.30}(445 - 610K) = 0,80$  eV). Na podstawie tej obserwacji można wyciągnąć wniosek, że zmiana pozornej energii aktywacji z temperaturą jest związana głównie ze zmianą oporu matrycy szkła, podczas gdy wpływ obszaru rozproszonego pozostaje nieznaczny, aczkolwiek widoczny w najwyższych temperaturach.



## 5.4 Porównanie modeli przewodnictwa

Dotychczasowa analiza właściwości elektrycznych szkła  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  wykazała m. in. obecność dwóch procesów relaksacyjnych oraz zależność energii aktywacji od temperatury oraz zależność czynnika eksponencjalnego  $s$  od częstości i temperatury. Na podstawie tej ostatniej relacji ( $s(\omega, T)$ ), zgodnie z pracą Eliotta [111], można zweryfikować zgodność modelu przewodnictwa z obserwowaną zmiennością właściwości elektrycznych w funkcji częstości i temperatury.

Istnieje wiele modeli fizycznych przewodnictwa po stanach zlokalizowanych wyjaśniających zmianę pozornej energii aktywacji lub czynnika eksponencjalnego  $s$  z temperaturą. Do najpopularniejszych należą:

- model przeskoku polaronów [11, 12, 40, 41] - zakładający, że transport ładunku odbywa się poprzez ruch polaronów (quasi-cząsteczek złożonych z fononu i elektronu), które mogą ze sobą oddziaływać;
- model losowych stanów zlokalizowanych (ang. Random Site Energy) [31, 34] - zakładający losowy rozkład energii przeskoku nośnika ładunku pomiędzy sąsiednimi dozwolonymi stanami, ale nie uwzględniający zmiany odległości pomiędzy stanami dozwolonymi;
- model transportu klasterowego Hunta [42, 43, 96, 97] - zakładający transport ładunku poprzez ścieżki perkolacji o ograniczonej wymiarowości;
- model przeskoku przez skorelowane bariery (ang. Correlated Barrier Hopping) [36, 37] - zakładający silny wpływ sąsiednich dozwolonych stanów na wysokość bariery potencjału pomiędzy nimi.

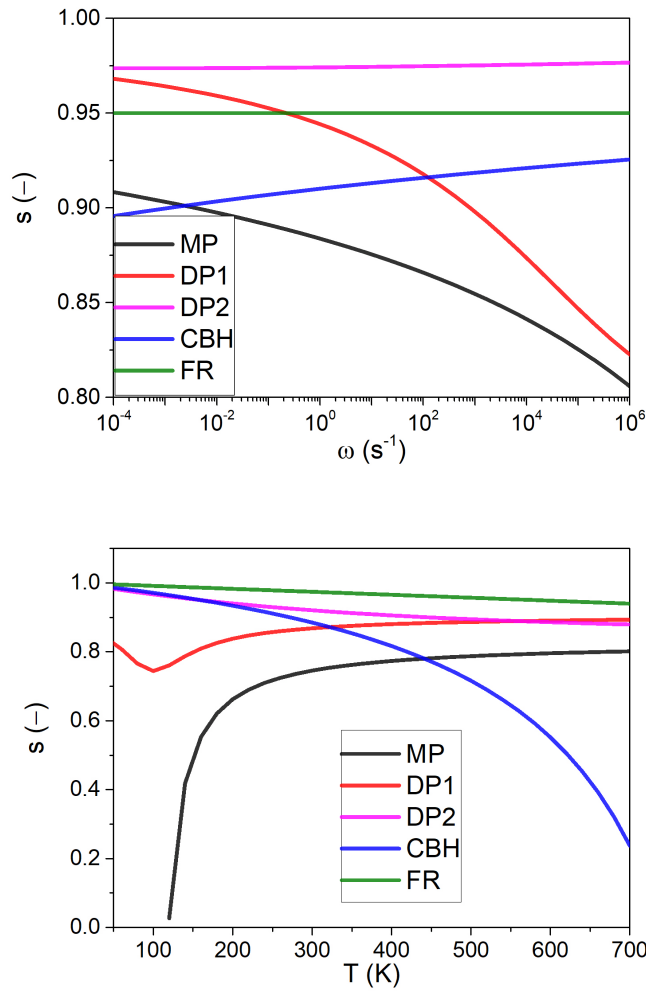
Każdy z tych modeli charakteryzuje się pewną typową dla siebie zmianą pozornej energii aktywacji w funkcji temperatury oraz zmiennością wykładnika  $s$  występującego w równaniu 5.2 (rozdział 5.1) opisującym uniwersalną odpowiedź dielektryczną [33] w funkcji temperatury i częstości [45, 98, 111]. Powyższe zależności energii aktywacji oraz wykładnika  $s$  można wykorzystać w celu stwierdzenia, który model dobrze opisuje proces przewodnictwa w badanym materiale. Na rysunku 5.15 przedstawiono przykładowe przebiegi wykładnika  $s$  jako funkcji częstości i temperatury, które obliczone zostały dla wyżej wymienionych modeli na podstawie dalej opisanych zależności (równania 5.26, 5.29, 5.39, 5.50).

Na rysunku 5.4 przedstawiono przebieg parametru  $s$  dla szkła 50.30.20 w funkcji częstości dla czterech wybranych temperatur. Jak widać, obecność dodatkowego procesu relaksacyjnego powoduje znaczące zaburzenie funkcji  $s(\omega, T)$ , a przez to trudno jednoznacznie stwierdzić, który z mechanizmów najlepiej charakteryzuje zmiany parametru  $s$ . Zatem, do analizy mechanizmu przewodnictwa wykorzystano parametry procesów relaksacyjnych ( $s_\alpha$  i  $s_\beta$ ) otrzymane w oparciu o przeprowadzone wcześniej numeryczne dopasowanie obwodów zastępczych. Miało to na celu wydzielenia właściwości poszczególnych procesów relaksacyjnych, by następnie otrzymane dane poddać analizie pod kątem wymienionych wyżej modeli.

Zastosowany obwód zastępczy Maxwella (rysunek 5.10(b)) składał się z czterech elementów odpowiedzialnych za symulowanie dwóch procesów relaksacyjnych. Impedancję matrycy ( $Z_\alpha^*$ ) oraz fazy rozproszonej ( $Z_\beta^*$ ) szkła można opisać w następujący sposób:

$$Z_\alpha^* = \frac{R_\alpha}{1 + (j\tau\omega)^{s_\alpha}} \quad (5.12)$$

$$Z_\beta^* = R_\beta(1 + (j\tau\omega)^{-s_\beta}). \quad (5.13)$$

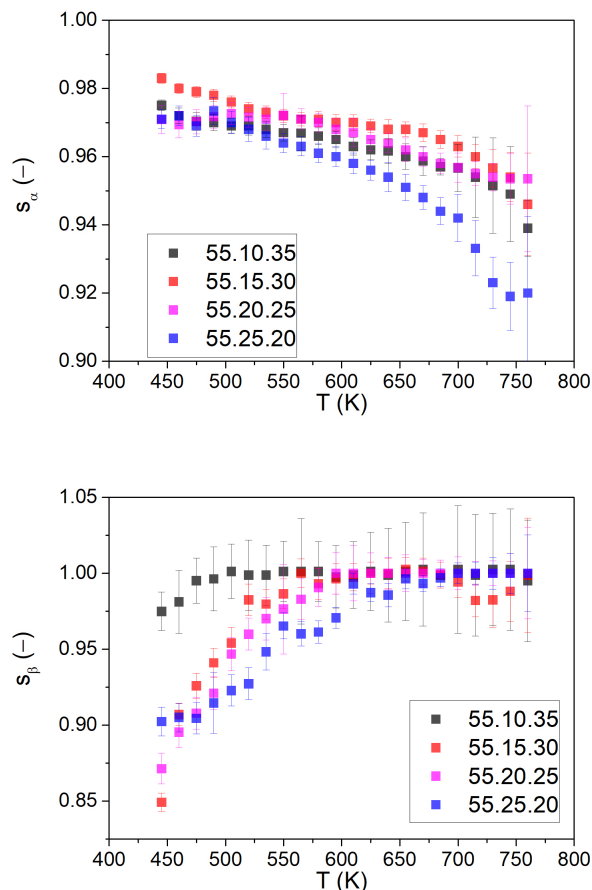


Rysunek 5.15: Przykładowy przebieg krzywych parametru  $s$  w funkcji temperatury oraz częstotliwości rozumianego zgodnie z równaniem Jonshera, dla następujących parametrów,  $T = 300\text{K}$ ,  $W_{MP,DP1} = 0,5\text{eV}$ ,  $W_{DP2} = 1\text{eV}$ ,  $W_{CBH} = 2\text{eV}$ ,  $E_{FR} = 2\text{eV}$ ,  $r_0 = 4\text{\AA}$  [111]. Skrót MP odpowiada modelowi małych polaronów, DP1 i DP2 - modelowi dużych polaronów przy różnych parametrach, CBH - modelowi przeskoku przez skorelowane bariery, a FR - modelowi transportu klasterowego Hunta.

Zgodnie z równaniem 5.7, czynnik  $(j\tau\omega)^s$  można przedstawić w postaci sumy części rzeczywistej i urojonej

$$(j\tau\omega)^s = (\tau^2\omega^2)^{s/2} \cos(s\frac{\pi}{2}) + j(\tau^2\omega^2)^{s/2} \sin(s\frac{\pi}{2}). \quad (5.14)$$

Na podstawie powyższego rozważania można dostrzec, że admitancja obwodu zawierającego element CPE prowadzi do wykładniczego jej wzrostu z częstotliwością ( $Y^* \propto A(j\omega)^s$ ) znanego jako uniwersalne prawo dielektryczne [33]. Zatem, dla wybranego modelu parametrowi  $s_\alpha$  lub  $s_\beta$  związanemu odpowiednio z przewodnictwem przez matrycę lub fazę rozproszoną będzie odpowiadał parametr  $s$  z równania 5.1. W oparciu o zmianę wykładników  $s_\alpha$  i  $s_\beta$  w funkcji temperatury można wnioskować o mechanizmie przewodnictwa odpowiadającego poszczególnym procesom. (Ze względu na zastosowanie elementu CPE w obwodzie zastępczym, tracona jest informacja o zmienności wykładnika  $s$  z częstotliwością.) Zmianę tych parametrów w funkcji temperatury, na



Rysunek 5.16: Wykres parametrów  $s_\alpha$  i  $s_\beta$  w funkcji temperatury dla serii szkieł (55.x.45-x).

przykładzie serii (55.x.45-x), przedstawiono na rysunku 5.16. Widać wyraźnie, że parametr  $s_\alpha$  maleje wraz z temperaturą, zaś  $s_\beta$  wykazuje trend przeciwny. Można zatem wnioskować, że mechanizmy obserwowanych procesów znacząco się od siebie różnią.

### 5.4.1 Hopping polaronów

Najczęściej stosowanym modelem do opisu przewodnictwa w szklach zawierających jony metali przejściowych jest model przeskoku polaronów [11, 12, 41, 111]. Według tego modelu, ruchowi elektronów przemieszczających się wewnątrz materiału towarzyszą lokalne odkształcenia sieci atomów. Dzięki temu zmniejszeniu ulega energia potencjalna elektronu w zajmowanym położeniu. Po opuszczeniu przez elektron zajmowanego położenia i zajęciu nowego, lokalne odkształcenia powracają do stanu pierwotnego w skończonym czasie  $\tau_{ph}$ , a wokół nowej pozycji elektronu generują się kolejne. Zatem, przeskoku elektronu zawsze towarzyszy dynamiczne odkształcenie sieci, czyli fonon. Taki układ, elektron i fonon, w celach modelowych traktowany jest jako quasi-cząsteczka nazwana polaronem, gdyż można ją opisać jako cząsteczkę o ładunku równym ładunkowi elektronu, ale znacznie większej masie efektywnej. Energia potrzebna do stworzenia polaronu  $W_P$  o promieniu  $r_p$  w ośrodku o określonej przenikalności elektrycznej  $\epsilon(0)$  i  $\epsilon(\infty)$  posiada dwa składniki. Pierwszy to energia potrzebna do spolaryzowania ośrodka wokół

nośnika ładunku równa [11, 36, 112]:

$$W_{otoczenia} \approx \frac{e^2}{2\epsilon_p r_p}, \quad (5.15)$$

podczas gdy drugi to energia elektrostatyczna elektronu wynosząca

$$W_{elektronu} \approx -\frac{e^2}{\epsilon_p r_p}, \quad (5.16)$$

gdzie

$$\epsilon_p = \left( \frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right)^{-1}. \quad (5.17)$$

Sumując powyższe energie, otrzymuje się wzór odzwierciedlający energię tworzenia polaronu jako:

$$W_P \approx -\frac{e^2}{2\epsilon_p r_p}. \quad (5.18)$$

W większości szkieł zawierających tlenki metali przejściowych na różnych stopniach walencyjności energia  $W_P$  jest rzędu ułamka elektronowolta [45, 112].

Wyróżnia się dwa szczególne przypadki przewodnictwa polaronowego, gdy polarony są na tyle małe, że można je traktować jako niezależne od siebie nośniki ładunku, oraz gdy są na tyle duże, że generowane przez nie lokalne zmiany potencjału elektrostatycznego znacząco na siebie wpływają, a przez to obecność jednych polaronów zmienia energię potencjalną sąsiednich. Bez względu na to, który charakter polaronów dominuje w procesie transportu ładunku, rzeczywistą składową przewodności w szkle można opisać zgodnie z uniwersalną odpowiedzią dielektryczną [33] jako:

$$\sigma' = \sigma_0 \left( 1 + A \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^s \right), \quad (5.19)$$

gdzie  $\omega_m$  oznacza częstość relaksacji elektrycznej lub odwrotność czasu relaksacji procesu przewodnictwa, a parametr  $A$  stałą empiryczną.

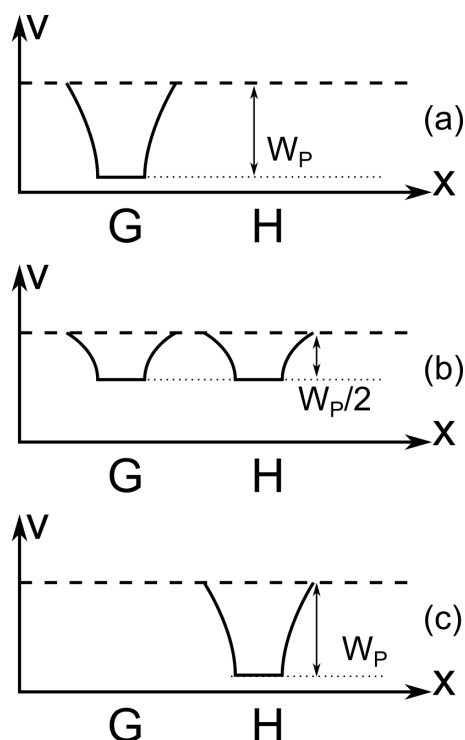
Schemat poziomów energetycznych polaronu w trakcie przeskoku pomiędzy sąsiednimi stanami G i H zgodnie z modelem przeskoku małych polaronów przedstawiono na rysunku 5.17 [11, 36, 112]. Przed przeskakiem elektron znajduje się w położeniu  $G$ , a jego potencjał ma wartość  $W_P$ . Następnie, na skutek drgań termicznych (fononów) jonów otaczających elektron, ustala się równowaga poziomów energetycznych pomiędzy dwoma sąsiednimi stanami, a ich energia wynosi odpowiednio  $1/2W_P$ . Dopiero wówczas może nastąpić przeskok elektronu do położenia  $H$ . Ostatecznie sieć wokół elektronu ulega relaksacji, i potencjał wokół położenia  $G$  zanika, podczas gdy potencjał elektronu w położeniu  $H$  osiąga wartość  $W_P$ . Zatem, zgodnie z modelem przeskoku małych polaronów, energia potrzebna do przeskoku wynosi  $1/2W_P$ .

Jeżeli w materiale występuje pewne losowe rozproszenie defektów sieci atomowej, jak ma to miejsce w szklach, to obok energii tworzenia polaronu, ważny wpływ na jego przeskok posiada również różnica energii pomiędzy sąsiednimi stanami [40]. Wynika ona z faktu, że struktura materiału jest amorficzna i sąsiednie stany zwykle nie są sobie energetycznie równoważne. Ta różnica energii nazywana jest energią nieporządku  $W_D$ . Obecność tej energii może powodować silniejsze pułapowanie polaronu w danym położeniu, a przez to utrudnienie przeskoku pomiędzy sąsiednimi stanami.

Podstawową zależność wiążącą ruchliwość polaronów z prawdopodobieństwem zajścia przeskoku można zapisać jako [16]

$$\mu = \frac{\nu e R^2}{kT} \cdot P, \quad (5.20)$$





Rysunek 5.17: Schemat poziomów energetycznych podczas przeskoku małego polaronu pomiędzy dozwolonymi stanami G i H: (a) przed przeskakiem, (b) stan przejścia aktywowany termicznie i (c) po przeskoku [112].

gdzie przez  $P$  i  $R$  oznaczono kolejno: prawdopodobieństwo przeskoku i odległość pomiędzy dozwolonymi położeniami, a przez  $\nu$  częstość drgań fononowych. Jako że do zajścia przeskoku nałożyć się muszą dwa procesy, tj. wyrównanie poziomów oraz przeskok, to całkowite prawdopodobieństwo będzie iloczynem odpowiednio:

- prawdopodobieństwa  $P_1$  odpowiadającego zajściu sytuacji, gdy potencjały dwóch stanów się wyrównają i proporcjonalnego do temperatury zgodnie z zależnością  $P_1 \propto \exp(-W/kT)$ ;
- prawdopodobieństwa  $P_2$  odpowiadającego przejściu elektronu, gdy potencjały dostępnych położen się wyrównają.

W szklach tlenkowych, w temperaturach pokojowych i wyższych zwykle prawdopodobieństwo  $P_2$  jest znacznie mniejsze od jedności [11, 16], a wynika to z faktu, że czas potrzebny do przeskoku elektronu pomiędzy dostępnymi stanami jest dłuższy niż czas, kiedy potencjały tych stanów są sobie równe. Prawdopodobieństwo  $P_2$  przyjmuje wówczas postać [11, 12]

$$P_2 = (1 - C) \exp(-2\alpha R), \quad (5.21)$$

gdzie  $(1 - C)$  odpowiada koncentracji jonów metalu przejściowego na niższym poziomie utlenienia, a  $C$  - na wyższym,  $R$  odległości pomiędzy dostępnymi stanami, a  $\alpha$  - stałej zaniku funkcji falowej elektronu. Podstawienie  $\mu$  do równania na przewodność  $\sigma = ne\mu$  (gdzie za koncentrację dozwolonych stanów  $n$  wybrano  $C/R^3$ ) prowadzi do formuły na przewodność stałoprądową otrzymanej przez Austina i Motta [11]

$$\sigma_{dc} = \nu \frac{e^2}{RkT} C(1 - C) \exp(-2\alpha R) \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (5.22)$$

Rzeczywista składowa przewodności zmiennoprądowej według Longa [41] wyprowadzona dla przeskoku małych polaronów powinna spełniać zależność

$$\sigma' = \frac{\pi^4}{12} \frac{e^2 N(E_F)^2 kT}{2\alpha} \omega R_\omega^4 \quad (5.23)$$

gdzie  $R_\omega$  oznacza odległość przeskoku polaronu w częstości  $\omega$  zgodnie z zależnością

$$R_\omega = \frac{1}{2\alpha} \left[ \ln\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right) - \frac{W_H}{kT} \right], \quad (5.24)$$

$\omega_0$  odpowiada częstości fononów optycznych (zwykle rzędu  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ),  $N(E_F)$  - gęstości stanów na poziomie Fermiego (iloczyn  $kTN(E_F)$  odpowiada wówczas gęstości stanów biorących udział w przewodnictwie), natomiast  $\alpha$  odpowiada współczynnikowi zaniku funkcji falowej elektronu. Zgodnie z modelem małych polaronów można wyprowadzić równanie opisujące zmienność parametru  $s$  rozumianego jako

$$s = \frac{d \ln \sigma'(\omega)}{d \ln \omega} \quad (5.25)$$

w funkcji częstości oraz temperatury otrzymując zależność

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(\omega_0/\omega) - W_H/kT}. \quad (5.26)$$

Zatem zgodnie z równaniem 5.26 parametr  $s$  powinien wzrastać ze wzrostem temperatury, a maleć ze wzrostem częstości, jak pokazano na rysunku 5.15.

w przypadku silnego wpływu sąsiednich polaronów na siebie zależność określająca przewodność dc nie ulega znaczącym zmianom (w głównej mierze spadkowi podlega energia aktywacji związana z nakładaniem się funkcji falowych sąsiednich polaronów) i wciąż wykazuje taki sam charakter zależności od koncentracji nośników ładunku, częstości fononowej czy temperatury. Natomiast zmiana charakteru z małych na duże polarony powoduje istotne zmiany w obserwowanej zależności przewodności zmiennoprądowej w funkcji temperatury oraz częstości. Zgodnie z rozważaniami przeprowadzonymi przez Longa [41] odległość przeskoku dużego polaronu zależy od częstości oraz temperatury w następujący sposób

$$R_\omega = \frac{1}{4\alpha} \left[ \ln\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right) - \frac{W_{H0}}{kT} \right] + \left( \left[ \ln\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right) - \frac{W_{H0}}{kT} \right]^2 + \frac{8\alpha r_0 W_{H0}}{kT} \right), \quad (5.27)$$

a składowa rzeczywista przewodności ac przyjmuje postać:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi^4 N^2(E_F) k^2 T^2 e^2 \omega R_\omega^4}{12(2\alpha kT + W_{H0} r_0 / R_\omega^2)}, \quad (5.28)$$

gdzie przez  $W_{H0}$  oznaczono graniczną energię przeskoku dla dużego polaronu w przypadku nieskończonej separacji pomiędzy sąsiednimi nośnikami ładunku, a pozostałe symbole mają takie same oznaczenia jak w równaniu 5.23. Zgodnie z modelem dużych polaronów można wyprowadzić równanie opisujące zmienność parametru  $s$  w funkcji częstości oraz temperatury otrzymując zależność w postaci

$$s = 1 - \frac{4}{2\alpha R_\omega} \frac{4 + 12\alpha W_{H0} r_0 / 4\alpha^2 kT R_\omega^2}{(1 + 2\alpha W_{H0} r_0 / 4\alpha^2 kT R_\omega^2)^2}. \quad (5.29)$$

Co prawda, jak wynika z równania 5.29, wartość czynnika  $s$  wraz z temperaturą może zarówno maleć jak i wzrastać. Należy tu jednak zaznaczyć, że analiza równania prowadzi do wniosku, że gdy wartość ( $W_{H0}$ ) głębokości studni potencjału mieści się w przedziale od 0,5 eV do 1,5 eV, to tendencja wzrostowa obserwowana będzie wówczas, gdy wartość przynajmniej jednego z parametrów:  $\alpha$  - stałej zaniku funkcji falowej elektronu, lub  $r_0$  - promienia polaronu; będzie niefizyczny.

## Porównanie wykładnika $s$ otrzymanego na podstawie dopasowania obwodów zastępczych z odpowiadającym modelowi hoppingu polaronów

Ze względu na zastosowanie elementów CPE przy dopasowywaniu obwodów zastępczych utracono informację o zmianie wartości wykładnika  $s$  z częstością, w celu oceny mechanizmu transportu ładunku skupiono się na wykorzystaniu zależności parametru  $s$  od temperatury.

W rozdziale poświęconym analizie obwodami zastępczymi (rozdział 5.3) pokazano zmianę parametrów  $s_\alpha$  i  $s_\beta$  związanych odpowiednio z procesami przewodnictwa przez matrycę szkła oraz fazę w niej rozproszoną z temperaturą (rysunek 5.16). Obliczony parametr  $s_\alpha$  maleje ze wzrostem temperatury, co odpowiada sytuacji przewidzianej przez model hoppingu dużych polaronów (równanie 5.29), ale nieprzewidzianej przez model hoppingu małych polaronów. Tymczasem, wzrost parametru  $s_\beta$  z temperaturą dobrze tłumaczy model transportu ładunku poprzez hopping małych polaronów.

Zmiany parametrów  $s_\alpha$  i  $s_\beta$  w funkcji temperatury pozwalają uznać, że przewodnictwo przez matrycę szkła (proces  $\alpha$ ) można opisać za pomocą hoppingu dużych polaronów, podczas gdy do opisu przewodnictwa przez fazę rozproszoną zastosowanie znajduje model hoppingu małych polaronów. Jako że właściwości makroskopowe próbki powinny być zbliżone do właściwości matrycy szkła, to na podstawie powyższych rozważań należy się spodziewać, że mierzone przewodnictwo dc oraz energia aktywacji poszczególnych próbek będą zachowywać się zgodnie z modelem hoppingu dużych polaronów.

## Zależność energii aktywacji od temperatury według modelu hoppingu polaronów

Jedną z charakterystycznych cech szkieł tlenkowych jest spadek pozornej energii aktywacji przeskoku nośnika ładunku  $W$  wraz z temperaturą [11, 16, 112], przy czym wiadomo, że  $W$  składa się z dwóch członów: energii polaronu  $W_P$  oraz średniej energii nieuporządkowania  $W_D$ . W temperaturze znacząco przekraczającej  $T \gg \Theta_D/4$  przeskoczek polaronu jest aktywowany przez fonony optyczne i energia aktywacji osiąga swoją największą wartość równą  $W = 1/2W_P + 1/2W_D$  [11]. Gdy temperatura obniża się, widmo fononowe się zwęża, aż do całkowitego zaniku w temperaturze zera bezwzględnego, a wraz z nim zanikowi powinna ulegać wartość  $W_P$  związana z drganiami fononowymi [112]. Przyjmując rozkład Boltzmana widma fononowego, Schnakenberg [40] obliczył zmianę zależności przewodności od temperatury jako:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{W_D}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{W_H}{kT} \frac{\tanh x}{x}\right) \quad (5.30)$$

gdzie  $W_H = W_P/2$ , czynnik  $x$  określa równanie  $x = h\nu_0/(4kT)$ , w którym  $h$  to stała Plancka, a  $\Theta_D$  to temperatura Debye'a. Znacznie powyżej temperatury  $\Theta_D/2$ , człon  $\tanh(x)$  równania 5.32 zmierza do liniowej zależności od odwrotności temperatury  $\propto 1/T$ , przez co staje się nieodróżnialny od członu  $W_D/(kT)$ . Natomiast w niskich temperaturach wartość  $\tanh(x)$  zmierza do jedności (przestaje być zależna od temperatury), i w temperaturze znacznie poniżej  $\Theta_D/4$  pozorna energia aktywacji pochodzi wyłącznie od członu  $W_D$  wynikającego z nieporządku. Energia nieuporządkowania  $W_D$  jest zwykle bardzo mała i wynosi od 0,01 eV do 0,05 eV [113, 114].

W tak niskich temperaturach może być także widoczna zmiana przewodności elektrycznej z temperaturą zgodnie z równaniem  $\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4}$ . Taki efekt może być obserwowany, gdy temperatura układu będzie na tyle niska, że dominującym mechanizmem stanie się hopping o zmiennym zasięgu [115].



Wiedząc, że badane szkło zawiera mangan w postaci jonów  $Mn^{2+}$  oraz  $Mn^{3+}$  (co wykazały badania XPS oraz spektroskopii fotoluminescencyjnej - rozdziały 4.4 i 4.7.2) można się spodziewać, że transport odbywać się będzie głównie poprzez hopping polaronów pomiędzy jonami metalu przejściowego [12, 30, 31, 45, 109]. W takim układzie, przewodnictwo powinno zależeć od iloczynu koncentracji jonów metalu przejściowego na różnych stopniach utlenienia  $(c)(1-c)$ , efektywnej energii przewodnictwa  $W$  oraz średniej odległości pomiędzy centrami biorącymi udział w przewodnictwie  $R$  zgodnie z modelem Motta i Austina (równanie 5.22) [11, 12]. Zakładając, że ze zmianą temperatury odległość pomiędzy jonami manganu nie ulega znaczącej zmianie oraz, że stosunek koncentracji jonów  $[Mn^{3+}]/([Mn^{2+}] + [Mn^{3+}])$  pozostaje stały, można wyznaczyć dla każdego szkła energię aktywacji poprzez dopasowanie do funkcji  $\sigma_{dc}(T^{-1})$  zależności Arrheniusa w postaci

$$\sigma_{dc} = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-W}{kT}\right). \quad (5.31)$$

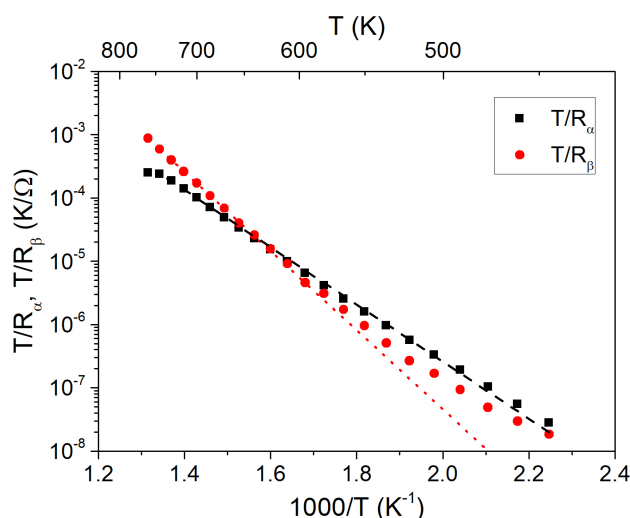
Przykładowy wykres przewodności szkła 50.20.30 w zakresie temperatury od 445 do 760 K przedstawiono na rysunku 5.18. Jak widać na wykresie, tak zdefiniowana zależność nie odwzorowuje rzeczywistego związku pomiędzy przewodnością a temperaturą badanego materiału, w związku z czym, konieczne jest uwzględnienie zmiany parametru  $W$  wraz z temperaturą.

Z modelu Schnakenberga [40] wynika, że w temperaturach leżących w okolicach  $1/2\Theta_D$ , energia aktywacji powinna ulegać szybkiemu spadkowi wraz ze spadkiem temperatury, co uwzględniając wpływ nieporządku struktury, można opisać równaniem

$$W = W_H \left( \frac{4kT}{\hbar\omega_0} \right) \tanh \left( \frac{\hbar\omega_0}{4kT} \right) + W_D, \quad (5.32)$$

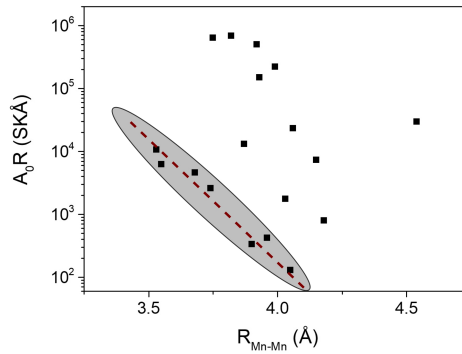
gdzie  $\hbar\omega/k$  odpowiada temperaturze Debye'a ( $\Theta_D$ ), a  $W_H = W_P/2$  odpowiada barierze energetycznej przeskoku polaronu.

Najsilniejszej zmiany energii aktywacji wraz z temperaturą należy się spodziewać w zakresie od  $\Theta_D/4$  do  $\Theta_D/2$ . Przyjmując zatem temperaturę Debye'a na podstawie równania 5.34 na poziomie 345(90) K, efekty związane z przejściem od transportu wysoko- do niskotemperaturowego powinny być obserwowane najsilniej w okolicy temperatury  $\Theta_D/2$  czyli 170(45) K. Jednakże, w badanym szkłe obserwowana zmiana pozornej energii aktywacji z temperaturą jest widoczna do



Rysunek 5.18: Wykres Arrheniusa admitancji elementów  $1/R_\alpha$  i  $1/R_\beta$  układu Maxwella odpowiadająca próbce 50.20.30 w zakresie temperatury od 445 K do 760 K.





Rysunek 5.19: Wykres iloczynu parametru  $AR_{Mn-Mn}$  w funkcji średniej odległości pomiędzy jonami manganu w szkle.

około 600 K, czyli niemal dwukrotności oszacowanej temperatury Debye'a. Numeryczne dopasowanie równania 5.31 z uwzględnieniem energii aktywacji  $W$  zgodnie z równaniem 5.32 pozwala precyzyjnie odzwierciedlić zależność  $\sigma_{dc} \cdot T$ , jednakże parametry oszacowane na ich podstawie przyjmują zbyt wysokie wartości by uznać je za rzeczywiste ( $\Theta_D > 2000K$ ,  $W_D > 0,5eV$  oraz  $W_P > 2eV$ ). Zatem można stwierdzić, że model zaproponowany przez Schnakenberga nie odzwierciedla zmian pozornej energii aktywacji  $W$  w funkcji temperatury.

#### Parametry przewodnictwa w funkcji składu chemicznego próbek według modelu hoppingu polaronów

Zgodnie z Austinem i Mottem [11] oraz Schnakenbergiem [40] obserwowana energia aktywacji przewodnictwa powinna ulegać zmianie w okolicy temperatury Debye'a ( $\Theta_D$ ), aż do osiągnięcia maksimum w okolicy  $3/4\Theta_D$ . Pomiar rezystancji dla zakresu temperatur od 640 K do 760 K (rysunek 5.18) charakteryzują się wykładniczym charakterem. Można zatem założyć, że efektywna energia aktywacji  $W$  osiągnęła w tym obszarze swoją maksymalną wartość. Dopasowując w tym zakresie równanie 5.31 do zmierzonych parametrów próbki, można oszacować wartość czynnika przed-eksponencjalnego  $A$  dla dowolnej próbki. Przy czym, zgodnie z równaniem 5.22 jest on funkcją średniej odległości pomiędzy dozwolonymi położeniami przeskoku  $R$  o postaci

$$A = \nu \frac{e^2}{Rk} C(1 - C) \exp(-2\alpha R). \quad (5.33)$$

Na rysunku 5.19 wykreślono zależność parametru  $A \cdot R_{Mn-Mn}$  od  $R_{Mn-Mn}$ . Można na nim dostrzec, że punkty pomiarowe układają się w dwie grupy. W skład pierwszej (zaznaczonej elipsą) wchodzi punkty odwzorowujące wartości otrzymane dla próbek 70.10.20, 65.10.25, 65.15.20, 65.25.10, 55.15.30 oraz 55.20.25, i układają się w zależność eksponencjalną odwzorowującą równanie 5.33. W skład drugiej grupy, wchodzi wszystkie pozostałe punkty, z pominięciem tego pochodzącego od próbki 50.10.40. Poprzez dopasowanie funkcji eksponencjalnej do obydwu grup pomiarów na rysunku 5.19, oszacowano wartość iloczynu  $\nu \frac{e^2}{k} C(1 - C)$ . Następnie przyjmując, że w wysokiej temperaturze częstość przeskoków  $\nu$  odpowiada maksymalnej częstości drgań fononowych ( $k\Theta_D = h\nu$ ) oszacowano wartość temperatury Debye'a z zależności

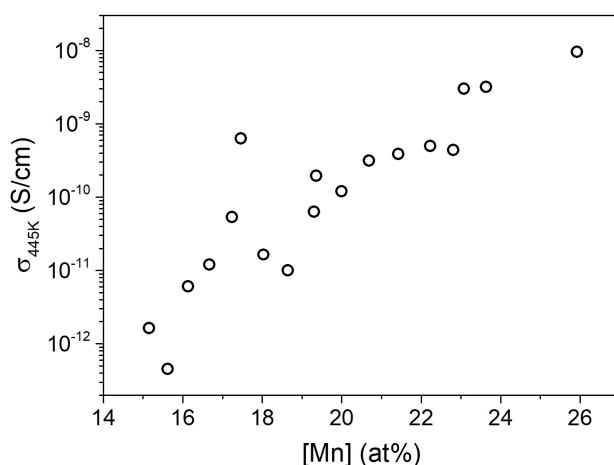
$$\Theta_D = \frac{hB}{e^2 C(1 - C)}, \quad (5.34)$$

gdzie parametr  $B$  odpowiada dopasowanemu wcześniej ułamkowi  $\nu \frac{e^2}{k} C(1 - C)$ . Na podstawie pomiarów XPS (rozdział 4.4), ułamek jonów manganu na wyższym stopniu utlenienia ustalono na poziomie 12% - 31%, zatem wartość iloczynu  $C(1 - C)$  wynosi od 0,11 do 0,21. Przyjmując takie wartości poszczególnych parametrów, oszacowano temperaturę Debye'a odpowiadającą zacieniowanej grupie punktów pomiarowych na poziomie  $345 \pm 90$  K. Temperatura Debye'a tlenku manganu(II), krzemu(IV) oraz boru(III) określona jest odpowiednio w literaturze na 430 K [116], 470 K oraz [117] i 270 K [118]. Jako że w ciałach amorficznych, w stosunku do ciał krystalicznych, temperatura Debye'a jest nieznacznie niższa, można spodziewać się obserwowanej  $\Theta_D$  w zakresie od 250 K do 550 K. Otrzymany wynik wydaje się być racjonalny, jednakże obarczony jest bardzo dużą niepewnością ze względu na stosunkowo niewielki zestaw punktów spełniających zależność zgodną z równaniem 5.33.

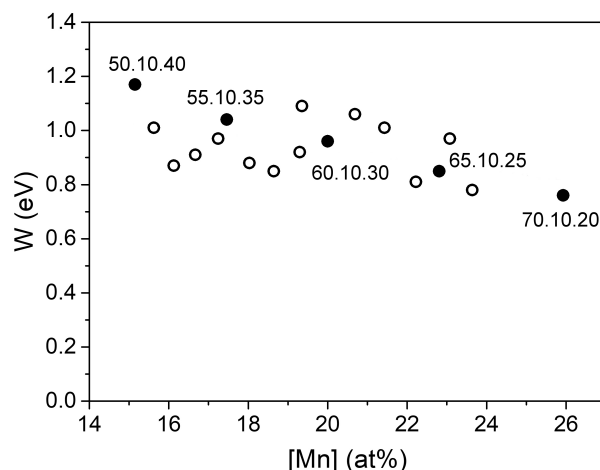
Próba dopasowania wspomnianych zależności do pozostałych punktów widocznych na rysunku 5.19 prowadzi do otrzymania niefizycznych wartości temperatury Debye'a przekraczających nawet  $10^4$  K. Analiza struktury na podstawie zdjęć przełomów szkła wykonanych techniką SEM (rozdział 4.6) wskazują na obecność w próbkach 50.10.40, 50.30.20 i 70.10.20 dwóch faz, z czego tylko punkt odpowiadający próbce 70.10.20 leży w ciągu wiarygodnie odzwierciedlającym równanie 5.33. Przyczyną położenia pozostałych punktów poza dopasowanym ciągiem być separacja faz na bardziej i mniej bogatą w tlenek manganu. W efekcie czego obliczone odległości pomiędzy jonami manganu biorącymi udział w przewodnictwie mogą znacząco odbiegać rzeczywistych.

### Zmiana energii aktywacji przewodnictwa stałoprądowego ze składem chemicznym

W ramach badań zaobserwowano, że wraz ze zmianą składu chemicznego próbek zmienia się ich przewodność stałoprądowa (rozdział 5.2). Zgodnie z modelem hoppingu polaronów, w którym przeskok nośnika ładunku następuje pomiędzy jonami metalu przejściowego, znaczący wpływ na przewodność powinna mieć koncentracja jonów manganu. w celu oceny wpływu zmian zawartości składników zbadano zmianę przewodności w funkcji procentowego stężenia kolejno tlenku manganu, tlenku krzemu, i tlenku boru. Zaobserwowano, że zmiana zawartości  $\text{SiO}_2$  nie



Rysunek 5.20: Wykres przewodnictwa dc na krzywej chłodzenia oraz grzania w funkcji zawartości atomowej manganu.



Rysunek 5.21: Wykres energii aktywacji przewodnictwa dc w funkcji stężenia procentowego atomów manganu. Wypełnione punkty odpowiadają próbkom zawierającym 10 mol% tlenku boru.

wpływa znacząco na obserwowaną przewodność szkieł, natomiast związek przewodności z zawartością  $B_2O_3$  wskazuje niewielką zmianę w kierunku niższych przewodności ze wzrostem jego zawartości procentowej. Zaobserwowano natomiast wyraźny wzrost przewodności wraz ze wzrostem zawartości tlenku manganu w badanym szkło  $MnO-SiO_2-B_2O_3$ . Trend ten jest jeszcze bardziej wyraźny, gdy przedstawi się przewodność w funkcji stężenia atomowego co pokazano na rysunku 5.20.

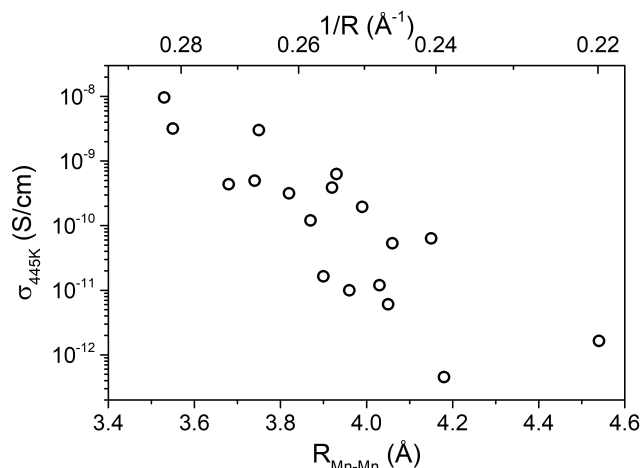
Silny wpływ udziału procentowego jonów Mn na przewodność może wynikać ze zmiany obserwowanej energii aktywacji przewodnictwa. W związku z powyższym, sprawdzono zależność  $W = f(C_{Mn})$ , a jej wykres pokazano na rysunku 5.21. Układ punktów pomiarowych wskazuje, że wraz ze wzrostem stężenia atomowego manganu obserwowana  $W$  zmienia się w przedziale od około 1,17 eV (szkło 50.10.40) aż do wartości 0,76 eV (szkło 70.10.20). Podstawiając do równania Arrheniusa (równanie 5.31) w miejsce energii aktywacji powyższe wartości, a w miejsce temperatury wartość 445 K, maksymalna względna zmiana przewodności nie powinna przekroczyć 4 rzędów wielkości. Obserwowana zmiana przewodności pomiędzy próbkami (rysunek 5.20) jest w zgodzie z tymi szacunkami wynoszącymi nieznacznie ponad 4 rzędy.

Jednym z parametrów uwzględnionych w modelu przewodnictwa polaronowego jest promień polaronu ( $r_0$ ). Parametr ten jest o tyle ważny, że im większy promień oraz koncentracja centrów aktywnych, tym silniej powinien występować efekt nakładania się potencjałów od sąsiednich nośników ładunku, a przez to zmniejszeniu powinna ulegać energia aktywacji transportu ładunku. Promień polaronu, zgodnie z założeniami Motta i Austina [11] można oszacować na podstawie zależności (równanie 5.35):

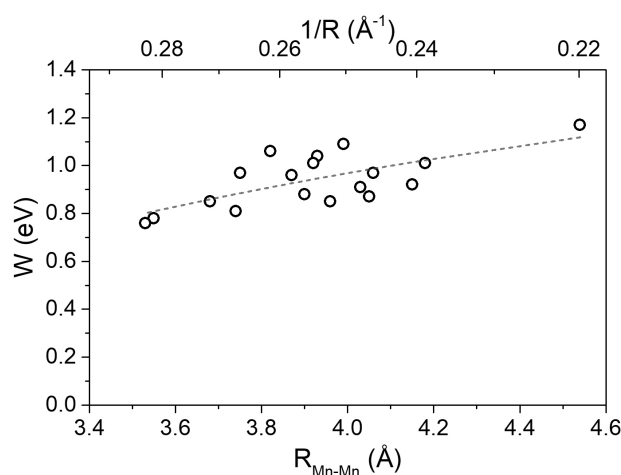
$$W_H = W_{H0} \left(1 - \frac{r_0}{R}\right), \quad (5.35)$$

gdzie przez  $W_H$  oznaczono efektywną energię aktywacji przewodnictwa, przez  $W_{H0}$  - barierę potencjałów dla nieskończonej odległości pomiędzy dostępnymi stanami zlokalizowanymi, a przez  $r_0$  - promień polaronu.

Na rysunku 5.22 pokazano przewodność w funkcji średniej odległości pomiędzy atomami manganu ( $R_{Mn-Mn}$ ) w badanym szkło. Widać, że wzrost  $R_{Mn-Mn}$  wpływa wyraźnie na spadek przewodności dc. Na przykład zwiększenie odległości z 3,5 Å do 4,0 Å powoduje spadek



Rysunek 5.22: Wykres przewodności dc (w 455 K) jako zależności średniej odległości pomiędzy jonami manganu.



Rysunek 5.23: Wykres energii aktywacji przewodnictwa dc w funkcji średniej odległości pomiędzy jonami manganu. Linia przerywana odwzorowuje dopasowanie równania 5.35 do danych pomiarowych.

przewodności o trzy rzędy wielkości. W związku z czym sprawdzono także wpływ  $R_{Mn-Mn}$  na energię aktywacji przewodnictwa. Na rysunku 5.23 pokazano jak zmienia się energia aktywacji oszacowana na podstawie zależności Arrheniusa (równanie 5.6), w zakresie temperatury od 610 K do 760 K. Na wykresie widoczne jest, że punkty pomiarowe skupiają się w granicach od 0,8 eV do 0,9 eV i od 3,8 Å do 4,2 Å. Niemniej, ze wzrostem średniej odległości pomiędzy jonami manganu położenie punktów wykazuje pewną tendencję, dającą się dopasować równaniem 5.35. Oszacowany w ten sposób promień polaronu  $r_0$  wyniósł 2,32 Å, a energia aktywacji  $W_{H0}$  dla nieskończonej separacji centrów aktywnych wyniosła 2,2 eV. Dla porównania, średnia odległość pomiędzy jonami manganu w krystalicznych tlenkach manganu wynosi 2,78 Å, 3,77 Å oraz 4,28 Å odpowiednio dla MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [26, 119]. Można zatem uznać, że wartość  $r_0$  na poziomie 2,32 Å jest racjonalna, gdyż jest wyraźnie mniejsza od odległości pomiędzy atomami manganu w krystalicznej formie tlenkowej, a jednocześnie jest wystarczająco duża, by krawędzie studni potencjałów sąsiednich polaronów mogły na siebie oddziaływać. Uzasadnia to stosowanie modelu hoppingu dużych polaronów.

Inną sytuację przedstawia zależność energii aktywacji procesu przewodnictwa przez fazę rozproszoną. Oszacowana  $W$ , według tej samej metody co energia aktywacji poprzez matrycę szkła, osiągała wartości pomiędzy 0,75 eV a 1,1 eV i nie wykazała żadnej korelacji ze średnią odległością pomiędzy jonami manganu. Taki wynik wskazuje na to, że przewodnictwo przez fazę rozproszoną nie odbywa się poprzez przeskok pomiędzy jonami manganu, albo że koncentracja aktywnych centrów przeskoku nośników ładunku jest niezależna od całkowitej zawartości tlenu manganu w szkłe.

### Wpływ stopnia utlenienia na przewodność stałoprądową

Poza średnią odległością pomiędzy jonami manganu, istotny wpływ na przewodność może mieć również stosunek stężenia jonów metalu przejściowego na różnym stopniu utlenienia (równanie 5.22) [11, 12]. Wynika to z faktu, że ze wzrostem zawartości ułamka koncentracji jonu metalu przejściowego na wyższym stopniu utlenienia  $C$ , wzrastać powinna koncentracja nośników ładunku, a przez to i obserwowana w szkłe przewodność. Zgodnie z danymi przedstawionymi w rozdziale 4.4, atomy manganu w szkłe serii (60.x.40-x) występują jako jony  $Mn^{2+}$  oraz  $Mn^{3+}$ , przy czym ułamek tych pierwszych w stosunku do całości jest znacznie większy i osiąga wartości z przedziału od 0,69 do 0,89. Przyjmując, że za przewodnictwo odpowiada przeskok elektronu pomiędzy atomami metalu przejściowego należy przypuszczać, że zwiększanie udziału jonów  $Mn^{3+}$  w stosunku do całości powinno zwiększać koncentrację ruchomych nośników ładunku, a przez to i obserwowaną przewodność elektryczną. Ułamek stężenia jonów manganu  $[Mn^{3+}]/[Mn]$  porównano z przewodnością dc oraz jego energią aktywacji, co pokazano w tabeli 5.5. Nie zaobserwowano, by  $W$ , podobnie jak  $\sigma_{dc}$  wyraźnie zleżało od stosunku jonów manganu  $[Mn^{3+}]/[Mn]$ . Brak takiej zależności może wynikać ze znacznie silniejszego wpływu innych czynników, takich jak wspomniana wyżej odległość pomiędzy centrami aktywnymi przewodzenia, proces tworzenia się klasterów tlenu manganu lub zajmowania przez atomy manganu pozycji niebiorących udziału w transporcie elektronów.

### Podsumowanie

Analiza właściwości elektrycznych szkła w świetle modelu hoppingu polaronów prowadzi do następujących wniosków.

**Model hoppingu dużych polaronów** dobrze opisuje zależność pomiędzy przewodnością matrycy szkła oraz energią aktywacji a średnią odległością pomiędzy jonami manganu.

Tabela 5.5: Stosunek ( $C$ ) jonów manganu  $Mn^{2+}$  do całkowitej ich liczby oraz przewodność i energia aktywacji próbek serii 60.x.40 – x w 445 K.

| $MnO_2$<br>mol% | $SiO_2$<br>mol% | $B_2O_3$<br>mol% | C<br>% | $\sigma_{dc}(445K)$<br>$S/cm$ | w<br>eV  |
|-----------------|-----------------|------------------|--------|-------------------------------|----------|
| 60              | 05              | 35               | 81(2)  | $1,95(1) \cdot 10^{-10}$      | 1,09(6)  |
| 60              | 10              | 30               | 84(3)  | $1,20(1) \cdot 10^{-10}$      | 0,96(3)  |
| 60              | 15              | 25               | 77(2)  | $3,15(1) \cdot 10^{-10}$      | 1,06(2)  |
| 60              | 20              | 20               | 88(2)  | $1,16(1) \cdot 10^{-10}$      | 1,01(7)  |
| 60              | 25              | 15               | 69(5)  | $4,97(1) \cdot 10^{-10}$      | 0,81(17) |
| 60              | 30              | 10               | 76(4)  | $3,01(1) \cdot 10^{-9}$       | 0,97(8)  |

Wskazują na to zmiana parametru  $s_\alpha$  z temperaturą, zależność energii aktywacji od odległości pomiędzy jonami manganu, oraz racjonalna wielkość dopasowania promienia polaronu.

**Przewodnictwo przez fazę rozproszoną** jest dobrze odwzorowane przez hopping małych polaronów, o czym świadczy zmiana parametru  $s_\beta$  z temperaturą i brak wyraźnego związku pomiędzy koncentracją atomów manganu, a energią aktywacji przewodnictwa.

**Zmiana pozornej energii aktywacji** z temperaturą nie jest dobrze opisana przez rozkład Boltzmann'a widma fononowego, jak zaproponował Schnakenberg [40], gdyż próba jego dopasowania prowadzi do otrzymania nieakceptowalnych wartości fizycznych procesu przewodnictwa.

**Wpływ stopnia utlenienia manganu** na obserwowaną przewodność nie jest dobrzeznaczony, co może być rezultatem silnego wpływu odległości między atomami manganu na przewodność i energię aktywacji.



### 5.4.2 Correlated Barrier Hopping

Model przewodnictwa elektrycznego poprzez przeskok nośnika ładunku powyżej pewnej bariery potencjału został zaproponowany przez Pike'a [37]. Dotyczył on przypadku, w którym zjonizowany atom „przeskakiwał” nad barierą potencjału o wysokości  $W$  oddzielającą dwa dostępne położenia, a których różnica energii wynosiła  $\Delta$ . Zgodnie z tym modelem energia  $W$  (podobnie jak w modelu hoppingu dużych polaronów) jest zależna od odległości,  $R$ , pomiędzy dostępnymi położeniami. Pike [37] zaproponował model termicznie aktywowanego przeskoku jonów litowców pomiędzy dostępnymi stanami, który następnie zaadoptowano przez Longa [41] i Pramanika [36] do opisu transportu elektronów w szklach. Zgodnie z nową interpretacją, każdy nośnik ładunku ma zdefiniowaną przez potencjał kulombowski studnię potencjału, przy czym potencjały sąsiadujących w odległości  $R$  od siebie dostępnych położen nakładają się, powodując obniżenie „odczuwanej” przez elektron bariery potencjału z wartości  $W_M$  (dla nieskończonej odległości  $R$ ) do wartości  $W$  zgodnie z zależnością

$$W = W_M - \frac{e^2}{\pi\epsilon_0\epsilon R}. \quad (5.36)$$

Względem odległości między centrami aktywnymi to równanie jest podobne do opisu przewodnictwa według modelu dużych polaronów (rozdział 5.4.1 równanie 5.35). W celu podkreślenia zależności pomiędzy wysokością bariery potencjału  $W$ , a odległością  $R$  pomiędzy dostępnymi położeniami, model ten nazwano „przeskokiem przez skorelowaną barierę” (*ang. Correlated Barrier Hopping*).

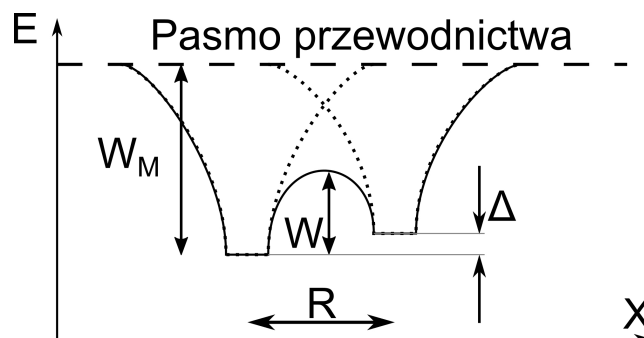
Zakładając, że różnica pomiędzy głębokościami studni potencjałów jest niewielka ( $\Delta < kT$ ; dla  $T = 350K$ ,  $kT \approx 0,03eV$ ) oraz, że występuje losowy rozkład centrów przeskoku, wyprowadzono [37, 41, 111] zależność na przewodność ac w takim układzie o postaci

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{24} \pi^3 N^2 \epsilon \epsilon_0 \omega R_\omega^6 \quad (5.37)$$

gdzie zasięg przeskoku  $R_\omega$  przy danej częstotliwości  $\omega$  jest opisany przez równanie

$$R_\omega = \frac{e^2}{\pi\epsilon\epsilon_0[W_M - kT \ln(\omega_0/\omega)]}. \quad (5.38)$$

W powyższych równaniach zastosowano następującą notację:  $N$  - koncentracja centrów aktywnych przeskoku,  $\epsilon$  - względna przenikalność elektryczna ośrodka,  $R_\omega$  - odległość na jaką odbywa się przeskok w danej częstotliwości, oraz  $\omega_0$  - maksymalna możliwa częstota przeskoku nośników ładunku (odpowiadająca częstotliwości drgań fononowych rzędu  $10^{12} \div 10^{13} s^{-1}$ ).



Rysunek 5.24: Schemat rozkładu poziomów energetycznych na skutek nakładania się potencjałów elektrostatycznych dostępnych położen według modelu CBH.

Warto zwrócić uwagę, że zależność przewodności od częstości według modelu CBH mieści się w rozwinięciu iloczynu  $\omega R_{\omega}^6$  i może być wyrażona jako czynnik eksponencjalny  $s$  zależny od temperatury oraz częstości zgodnie z zależnością [41]:

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M - kT \ln(\omega_0/\omega)}. \quad (5.39)$$

Cechą charakterystyczną tego modelu jest fakt, że parametr  $s$  dla małych wartości czynnika  $W_M/kT$  rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Tymczasem, gdy czynnik  $W_M/kT \gg 100$ , parametr  $s$  osiąga wartość bliską jedności, stając się przy tym niemal niezależnym od częstości  $\omega$ .

Jak pokazano na rysunku 5.16 parametr  $s_{\alpha}$  (odpowiadający przewodnictwu przez matrycę szkła) w funkcji częstości wykazuje tendencję malejącą wraz ze wzrostem temperatury, zgodnie z przewidywaniami modelu CBH. Natomiast zmiany tego parametru wraz z częstością nie są w niniejszej pracy analizowane. Wynika to z faktu, że zastosowanie elementu CPE na etapie numerycznego dopasowywania parametrów obwodu zastępczego spowodowało utratę informacji o zmianie wykładnika  $s$  z częstością. W związku z czym, dalszej szczegółowej analizie poddana została wyłącznie przewodność dc.

Zgodnie z modelem CBH [36] zależność przewodności dc od temperatury w materiale amorficznym można opisać jako

$$\sigma_{dc} = \frac{e^2 N^2}{15 \cdot 4kT \tau_0 \exp(W_M/kT)} [R_P^5 - R_{min}^5] \exp\left(\frac{W_M}{kT}\right) \exp\left(\frac{-W(R_P)}{kT}\right), \quad (5.40)$$

gdzie  $N$  odpowiada koncentracji centrów aktywnych,  $\tau_0$  - czasowi własnemu relaksacji przeskoku elektronu,  $W_M$  wysokości bariery potencjału przeskoku elektronu dla oddalonych od siebie o nieskończoność dwóch centrów aktywnych. Odległości  $R_P$  [36] zdefiniowana jako

$$R_P = \left(2,7 \times \frac{3}{4\pi N}\right)^{1/3}, \quad (5.41)$$

odnosi się do krytycznego promienia perkolacji, rozumianego jako statystycznie wyliczona największa odległość pomiędzy dwoma sąsiednimi centrami aktywnymi, biorącymi udział w procesie przewodnictwa, podczas gdy  $R_{min}$

$$R_{min} = \frac{2e^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon W_M} \quad (5.42)$$

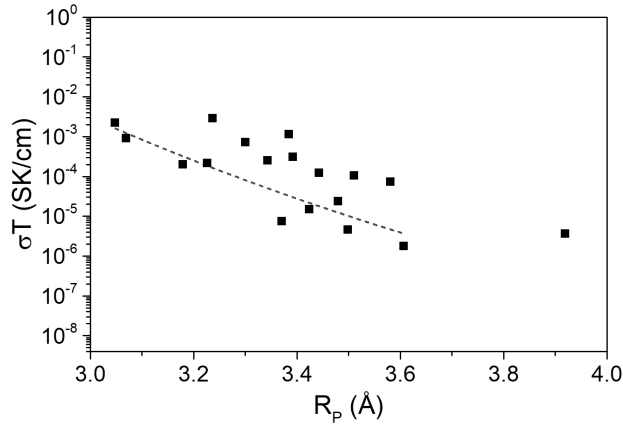
opisuje dolną granicę dla której może występować przeskok aktywowany termicznie, poniżej której energia aktywacji  $W$  wyrażona równaniem 5.36 przyjmie wartość zera. Energia aktywacji przewodności dc będzie zatem odpowiadać barierze potencjału sąsiadujących ze sobą centrów aktywnych i zależeć od wartości krytycznego promienia perkolacji  $R_P$  zgodnie z równaniem

$$W(R_P) = W_M - \frac{2e^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon R_P}. \quad (5.43)$$

Warto tu zwrócić uwagę, że równanie 5.43 jest zmodyfikowaną zależnością 5.36, uwzględniającą sytuację, gdy przeskok jednego elektronu jest blokowany do czasu, aż elektron z sąsiedniego centra aktywnego nie „zwolni miejsca” poprzez przeskok na kolejne [36, 41].

### Zależność energii aktywacji od składu chemicznego według modelu CBH

W celu przeanalizowania zależności energii aktywacji od promienia perkolacji, wykreślono, na skali logarytmicznej, wartość przewodności dc w różnych temperaturach w funkcji promienia  $R_P$ . Przykładowy wykres odpowiadający temperaturze 670 K pokazano na rysunku 5.25.



Rysunek 5.25: Przewodnictwo dc w funkcji promienia perkolacji  $R_P$  w temperaturze 670K. Linie ciągłą uzyskano poprzez dopasowanie danych do równania 5.44.

Na wykresie można dostrzec, że punkty pomiarowe wykazują zależność malejącą przewodności stałoprądowej  $\sigma_{dc}$  od krytycznego promienia perkolacji  $R_P$ , zgodnie z założeniem modelu CBH. Jednakże, widoczna duża rozbieżność punktów pomiarowych wskazuje, że wyliczona odległość perkolacji pomiędzy atomami manganu nie jest jedynym czynnikiem mającym wpływ na obserwowana przewodność.

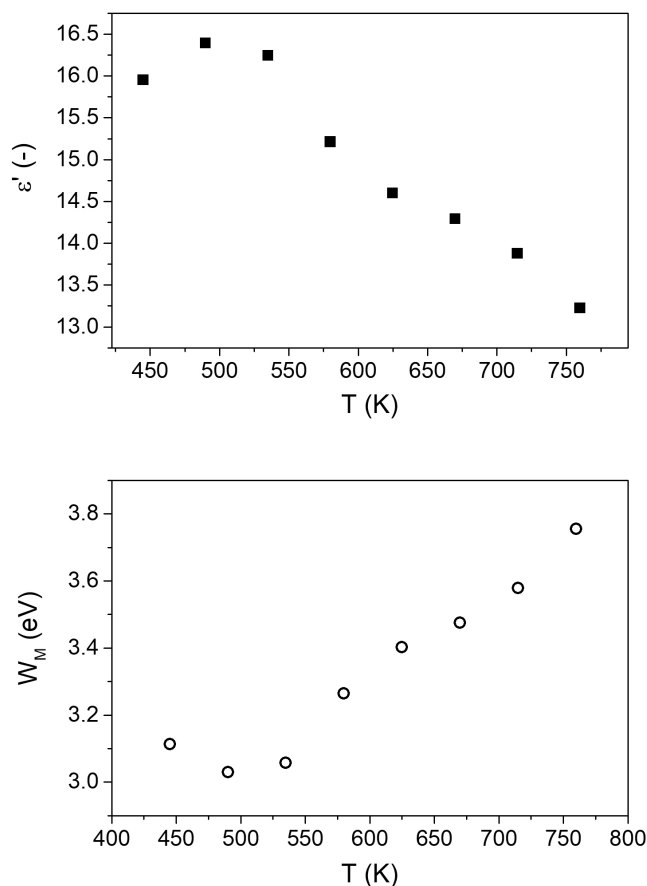
Upraszczając równanie 5.40 do postaci

$$T\sigma_{dc} = \exp\left(-B + \frac{C}{R_P}\right)[R_P^5 - D], \quad (5.44)$$

zależnej tylko od promienia perkolacji i dopasowując do zależności  $T\sigma_{dc} = f(R_P)$  punkty pomiarowe wyliczono, z otrzymanych parametrów B, C i D, przenikalność elektryczną dla ośrodka w wysokich częstotliwościach  $\epsilon_R = 14,3$  oraz wysokość bariery potencjał  $W_M = 3,02 \text{ eV}$ . Na podstawie dopasowania funkcji możliwe było jedynie ocenienie, że wartość  $R_{min}$  musi być mniejsza niż  $2,8 \text{ Å}$ , w związku z czym jej wartość przyjęto za modelem dużych polaronów na poziomie  $2,32 \text{ Å}$ , jako wiarygodnej wartości. Otrzymana wartość głębokości studni potencjału  $W_M$  okazała się mieć porównywalną wartość ( $3,02 \text{ eV}$ ) do tej oszacowanej na podstawie modelu dużych polaronów, gdzie wyniosła  $3,48 \text{ eV}$ . Tymczasem lokalna przenikalność elektryczna jest zbliżona do ocenionej na podstawie pomiarów makroskopowych, gdzie wyniosła od 6.9 do 14.1.

### Zależność właściwości elektrycznych od temperatury według modelu CBH

Podjęto próbę dopasowania równania 5.44 do zestawu próbek także w pozostałych temperaturach. Oszacowane wartości parametrów  $\epsilon'$  i  $W_M$  w funkcji temperatury zaprezentowano na rysunku 5.26. Zgodnie z oszacowanymi wynikami, energia aktywacji procesu przewodnictwa dla dwóch centrów oddalonych od siebie o nieskończoność ( $W_M$ ), rośnie w przybliżeniu liniowo wraz ze wzrostem temperatury od wartości  $3,02 \text{ eV}$  (445 K) do  $3,58 \text{ eV}$  (760 K). Tego typu proces sugerowałby, że studnie potencjału rozciągające się wokół centrów aktywnych musiałyby zyskiwać na głębokości wraz ze zwiększaniem się temperatury. Zwiększenie energii pułapowania elektronu może wynikać z faktu, że ze wzrostem temperatury łatwiejsza staje się relaksacja atomów otaczających elektron spuląpkowany na aktywnym jonie, co wynika z większej energii oraz koncentracji drgań fononowych. Zwiększanie się energii aktywacji transportu ładunku w materiałach



Rysunek 5.26: Wykres parametrów  $\epsilon'$  i  $W_M$  w funkcji temperatury oszacowanych na podstawie dopasowania modelu CBH.

amorficznych wraz z temperaturą jest w literaturze dobrze znane [15, 33, 40, 41, 45], w związku z czym, otrzymany wynik można uznać za wiarygodny.

Jedną z metod weryfikacji energii aktywacji może być sprawdzenie, czy zachodzi zauważona przez Pramanika [36] równość wiążąca energię,  $W_M$ , z pozorną energią aktywacji przewodnictwa dc ( $W$ ) i optyczną przerwą energetyczną ( $BG$ ) zależnością

$$W_M = 2(BG - W). \quad (5.45)$$

Oszacowana za pomocą równania 5.45 maksymalna energia aktywacji przeskoku nośnika ładunku ( $W_M$ ) na podstawie zmierzonej przerwy energetycznej poszczególnych szkieł w temperaturze pokojowej (297K) (rozdział 4.7.1) wyniosła od 1,9 eV do 4,2 eV. Tymczasem ten sam parametr wyznaczony na podstawie dopasowania równania 5.44 wyniósł od 3,03 eV do 3,76 eV, rosnąc wraz z wzrostem temperatury pomiaru.

Duża różnorodność wartości  $W_M$  obliczonej na jej podstawie równania 5.45) wynika z dużego rozrzutu szerokości optycznej przerwy energetycznej ( $BG$ ) pomiędzy próbkami. Porównując z nimi wartości  $W_M$ , obliczone na podstawie pomiarów energii aktywacji przewodnictwa przez matrycę (równanie 5.44), można dostrzec, że są one bliżej górnej granicy wyznaczonej na podstawie przerwy energetycznej. Otrzymany wynik potwierdza, że wraz ze zmianą składu chemicznego zachodzą w szkło duże różnice w strukturze, które silnie wpływają na energię aktywacji przewodnictwa, a których nie można wytłumaczyć wyłącznie zmianą stosunku objętości matrycy do fazy

Tabela 5.6: Wartości maksymalnej energii pułapkowania nośnika elektronu ( $W_m(\text{Opt.})$ ) wyznaczona na podstawie szerokości optycznej przerwy energetycznej ( $BG$ ) (równanie 5.45) i energii aktywacji przewodnictwa matrycy szkła ( $W(R_\alpha)$ ), a także wartość przenikalności elektrycznej  $\epsilon_\infty$  otrzymanej na podstawie pomiarów spektroskopii impedancyjnej.

| MnO<br><i>mol%</i> | SiO <sub>2</sub><br><i>mol%</i> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br><i>mol%</i> | $\epsilon_\infty$ (T=445 K)<br>- | BG<br><i>eV</i> | $W(R_\alpha)$<br><i>eV</i> | $W_M$ (Opt.)<br><i>eV</i> |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------|---------------------------|
| 50                 | 10                              | 40                                           | 6,6(1)                           | 3,14(8)         | 1,31(12)                   | 3,94(14)                  |
| 50                 | 15                              | 35                                           | 7,0(1)                           | 3,02(4)         | 0,97(18)                   | 4,02(18)                  |
| 50                 | 20                              | 30                                           | 5,6(1)                           | 2,97(3)         | 0,77(18)                   | 4,20(18)                  |
| 50                 | 25                              | 25                                           | 6,1(1)                           | 2,63(1)         | 0,86(19)                   | 3,44(19)                  |
| 50                 | 30                              | 20                                           | 13,8(1)                          | 2,85(2)         | 0,94(17)                   | 3,76(17)                  |
| 55                 | 10                              | 35                                           | 11,1(1)                          | 2,57(1)         | 1,10(3)                    | 3,12(3)                   |
| 55                 | 15                              | 30                                           | 7,0(1)                           | 2,90(2)         | 0,81(14)                   | 4,04(14)                  |
| 55                 | 20                              | 25                                           | 4,9(1)                           | 2,72(2)         | 0,76(16)                   | 3,74(16)                  |
| 55                 | 25                              | 20                                           | 11,4(1)                          | 2,63(1)         | 0,90(10)                   | 3,42(10)                  |
| 60                 | 5                               | 35                                           | 10,0(1)                          | 2,36(1)         | 1,21(6)                    | 2,54(6)                   |
| 60                 | 10                              | 30                                           | 10,5(1)                          | 2,40(1)         | 1,03(3)                    | 2,88(3)                   |
| 60                 | 15                              | 25                                           | 11,8(1)                          | 2,01(1)         | 1,14(2)                    | 1,90(2)                   |
| 60                 | 20                              | 20                                           | 14,7(1)                          | 2,15(1)         | 0,84(6)                    | 2,28(6)                   |
| 60                 | 25                              | 15                                           | 5,4(1)                           | 2,11(1)         | 0,80(9)                    | 2,60(9)                   |
| 60                 | 30                              | 10                                           | 13,0(1)                          | 2,17(1)         | 0,92(8)                    | 2,40(8)                   |
| 65                 | 10                              | 25                                           | 8,1(1)                           | 2,19(1)         | 0,90(4)                    | 2,68(4)                   |
| 65                 | 15                              | 20                                           | 10,3(1)                          | 2,61(2)         | 0,78(6)                    | 3,66(6)                   |
| 70                 | 10                              | 20                                           | 12,3(1)                          | 2,63(2)         | 0,72(6)                    | 3,74(6)                   |

rozproszonej.

Przedstawiona w równaniu 5.43 wartość  $\epsilon$  odnosi się do lokalnej efektywnej wartości przenikalności elektrycznej w pobliżu centrów aktywnych przeskoju nośnika ładunku [36, 37]. z założenia powinna odpowiadać wysokoczęstotliwościowej  $\epsilon_\infty$ . Przenikalność elektryczna całych próbek oszacowana bezpośrednio na podstawie pomiarów spektroskopią impedancyjną mieści się w przedziale od 6,9 do 14,1 (tabela 5.6) w zależności od składu chemicznego i temperatury pomiaru, podczas gdy ta wyznaczona z dopasowania modelu CBH jest zależna od temperatury i osiąga wartości od 13,2 do 15,9.

W postaci krystalicznej MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> charakteryzują się wartością wysokoczęstotliwościowej przenikalności elektrycznej odpowiednio na poziomie 18,2, 12,8, 4,9 i 3,8 [85–87, 120]. Zgodnie z założeniami, oszacowana na podstawie modelu CBH  $\epsilon_\infty$  odpowiada tej w pobliżu centrów aktywnych przeskoju nośnika ładunku. Jej wartość jest wyraźnie większa niż zmierzona w pomiarach spektroskopii impedancyjnej (tabela 5.6), co można wytłumaczyć uwzględniając strukturę szkła. Otóż, oszacowana wielkość przenikalności elektrycznej odpowiada strukturze podobnej do występującej w Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, stanowiącej główne ścieżki transportu ładunku elektrycznego (stąd stosunkowo wysoka  $\epsilon_\infty$ ). Wkład do przenikalności od pozostałej objętości (złożonej głównie z SiO<sub>2</sub> i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powoduje, że obserwowana wypadkowa przenikalność próbki jest wyraźnie mniejsza niż oszacowana na podstawie modelu CBH.

## Podsumowanie

**Ocena maksymalnej głębokości studni potencjału ( $W_M$ )** wskazuje na wartości wyraźnie większe od tych otrzymanych na podstawie analizy danych w świetle modelu hoppingu dużych polaronów.

**Porównanie maksymalnej głębokości studni potencjału ( $W_M$ )** oszacowanej za pomocą analizy przewodności elektrycznej w funkcji promienia perkolacji z oszacowaną na podstawie szerokości optycznej przerwy energetycznej wskazuje, z jednej strony, na wiarygodność otrzymanych wartości, a z drugiej, na dużą różnorodność strukturalną próbek między sobą.

**Wartość przenikalności elektrycznej** wpływającej na głębokość studni potencjału nośnika ładunku oceniona na podstawie dopasowania do równania 5.43 jest zgodna z modelem, w którym przeskok nośnika ładunku odbywa się głównie w otoczeniu odpowiadającym tlenkowi manganu.

**Model przeskoku** nad skorelowaną barierą wiarygodnie opisuje przewodnictwo elektryczne szkła  $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , co znajduje potwierdzenie w oszacowanej wartości przenikalności elektrycznej wokół centrów aktywnych transportu ładunku oraz oszacowanej wartości maksymalnej głębokości studni potencjału nośnika ładunku.

### 5.4.3 Przewodnictwo klasterowe Hunta

Jednym spośród modeli opisujących przewodnictwo w szklach zawierających jony metali przejściowych jest model transportu klasterowego Hunta [42, 43, 96, 97]. Jego podstawowym założeniem stało się rozdzielenie procesów przewodnictwa występujących w strukturach amorficznych na te występujące powyżej, w pobliżu, oraz poniżej charakterystycznej częstości relaksacji elektrycznej ( $\omega_m$ ). W pierwszym przypadku ( $\omega \gg \omega_m$ ), na skutek szybkiej zmiany pola elektrycznego, nośniki ładunku przeskakują pomiędzy dwoma sąsiednimi centrami aktywnymi, tak że można ich ruch traktować jako niezależny od sąsiednich. w średnich częstościach ( $\omega \approx \omega_m$ ) w ramach jednego okresu zmiany pola, nośniki ładunku mogą wykonać więcej niż jeden przeskok, w efekcie czego tworzą się ścieżki transportu ładunku o niewielkiej długości, po których może przemieszczać się kilka nośników ładunku jednocześnie. Konsekwencją tego, może być zachodzenie zjawiska przeskoku nośnika ładunku, który mógłby się odbyć w czasie charakteryzującym zmiany zewnętrznego pola elektrycznego, ale jest on blokowany do czasu przeskoku sąsiedniego. W miarę jak częstość zewnętrznego pola zbliża się do częstości maksymalnej  $\omega_m$  odpowiadającej czasowi własnemu relaksacji elektrycznej, liczba „oczekujących” nośników ładunku ulega zwiększeniu. W niskich częstościach ( $\omega \ll \omega_m$ ), gdy w materiale nie występują już procesy, które nie nadążałyby za zmianą zewnętrznego pola, pojawiające się ścieżki transportu ładunku osiągają rozmiary próbki i przyczyniają się do obserwowania przewodnictwa dc.

Wychodząc z modelu par przewodzących, Hunt [42, 43, 96, 97] zaproponował zależność opisującą składową rzeczywistą przewodności elektrycznej w zależności od zakresu częstości w postaci

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma(\omega_m) \left[ \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^{s_1} \right] \quad \omega < \omega_m \quad (5.46)$$

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma(\omega_m) \left[ \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^{s_2} \right] \quad \omega_m < \omega < \omega_0 \quad (5.47)$$

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma(\omega_0) \left[ \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^{s_3} \right] \quad \omega_0 < \omega, \quad (5.48)$$

gdzie (przyjmując wykładniczy rozkład energii aktywacji [97]) parametry  $s_1$ ,  $s_2$  i  $s_3$  wynoszą odpowiednio

$$s_1 = 2 \quad (5.49)$$

$$s_2 = 1 - \frac{kT}{E_0} - \frac{kT}{3E_0} \frac{\ln E_0/kT}{\ln Z_C/Z} \quad (5.50)$$

$$s_3 = 1 - \frac{kT}{E_0}, \quad (5.51)$$

parametr  $\omega_m$  odnosi się do częstości odpowiadającej maksimum relaksacji, a  $\omega_0$  do granicznej częstości, poniżej której przeskoki nośników ładunku pomiędzy centrami aktywnymi są ze sobą powiązane,  $E_0$  odpowiada energii największej bariery potencjału występującej na ścieżce perkolacyjnej transportu ładunku elektrycznego i związana jest bezpośrednio z energią aktywacji przewodnictwa dc, natomiast ułamek  $Z_C/Z$  określa stosunek ilości dostępnych sąsiadujących centrów aktywnych do ich ogólnej liczby (zwykle  $Z_C/Z$  wynosi około 2,7 [96]) dla którego może dojść do utworzenia się ścieżek perkolacyjnych.



Dla  $\omega \approx \omega_m$  można oszacować wymiar fraktalny powstającej ścieżki perkolacji [43] zgodnie z zależnością

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} [1 + K(d) \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^{s_2}], \quad (5.52)$$

gdzie  $s_2 = 1 + d - d_f$ ; przez  $d$  oznaczono wymiar przestrzeni, w której znajduje się ścieżka, a przez  $d_f$  wymiar fraktalny samej ścieżki. Parametr  $K(d)$  jest stałą zależną od wymiarowości przestrzeni, w której odbywa się transport ładunku i związany jest ze statystycznym rozkładem ścieżek perkolacyjnych w przestrzeni.

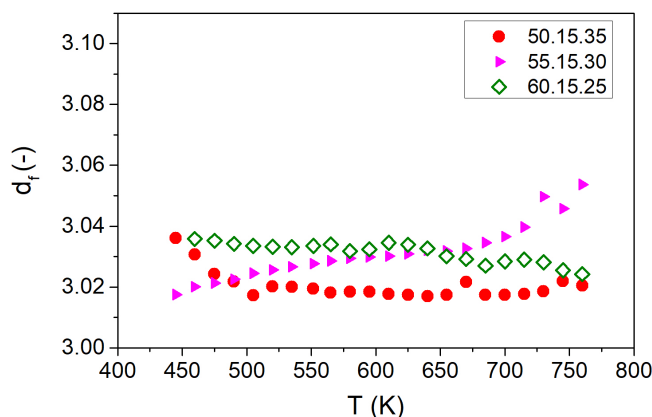
### Zależność przewodności elektrycznej od składu chemicznego według modelu Hunta

Analizę wymiaru fraktalnego klastarów ścieżek perkolacyjnych tworzących się podczas przewodzenia ładunku przez matrycę badanego szkła rozpoczęto od oceny położenia częstości obecnych procesów relaksacyjnych. Wyznaczono je za pomocą dopasowania obwodów zastępczych do zmierzonego widma impedancji poszczególnych próbek (wyniki pokazano w tabeli 5.3). Następnie porównano parametr  $s$  elementów  $CPE_\alpha$  i  $CPE_\beta$  (obydwa nie różniły się o więcej niż jeden rząd wielkości między sobą) dopasowanych obwodów z równaniem 5.52 w celu ustalenia wartości parametrów  $K(d)$  i  $d_f$ .

Ze względu na fakt, że proces dopasowywania modeli zastępczych odbywał się za każdym razem dla zakresu częstości, w którym dobrze widoczne były efekty procesów relaksacyjnych, uznano że najodpowiedniejsza będzie analiza wykładnika odpowiadająca parametrowi  $s_2$  (opisującego zmiany w pobliżu czasu własnego relaksacji). Zależność wymiaru fraktalnego ście-

Tabela 5.7: Wartości wymiarowości fraktalnej ścieżki perkolacji ( $d_f$ ) oszacowane na podstawie wartości wykładnika  $s_2$  (równanie 5.52).

| MnO<br><i>mol%</i> | SiO <sub>2</sub><br><i>mol%</i> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br><i>mol%</i> | $d_f$ (T=640 K)<br>- | $s_2$ (T=640 K)<br>- |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| 50                 | 10                              | 40                                           | 3.035(16)            | 0.965(16)            |
| 50                 | 15                              | 35                                           | 3.002(22)            | 0.998(22)            |
| 50                 | 20                              | 30                                           | 3.025(25)            | 0.975(25)            |
| 50                 | 25                              | 25                                           | 3.038(25)            | 0.962(25)            |
| 50                 | 30                              | 20                                           | 3.062(23)            | 0.938(23)            |
| 55                 | 10                              | 35                                           | 3.033(18)            | 0.967(18)            |
| 55                 | 15                              | 30                                           | 3.029(26)            | 0.971(26)            |
| 55                 | 20                              | 25                                           | 3.029(27)            | 0.971(27)            |
| 55                 | 25                              | 20                                           | 3.037(22)            | 0.963(22)            |
| 60                 | 5                               | 35                                           | 3.032(19)            | 0.968(19)            |
| 60                 | 10                              | 30                                           | 3.040(17)            | 0.960(17)            |
| 60                 | 15                              | 25                                           | 3.034(19)            | 0.966(19)            |
| 60                 | 20                              | 20                                           | 3.031(19)            | 0.969(19)            |
| 60                 | 25                              | 15                                           | 3.032(28)            | 0.968(28)            |
| 60                 | 30                              | 10                                           | 3.039(21)            | 0.961(21)            |
| 65                 | 10                              | 25                                           | 3.043(27)            | 0.957(27)            |
| 65                 | 15                              | 20                                           | 3.034(21)            | 0.966(21)            |
| 70                 | 10                              | 20                                           | 3.060(13)            | 0.941(13)            |



Rysunek 5.27: Wykres wymiaru fraktalnego w funkcji temperatury szkła 50.15.35 i 60.15.35 oszacowany na podstawie analizy przewodnictwa według modelu klasterowego Hunta [42, 43].

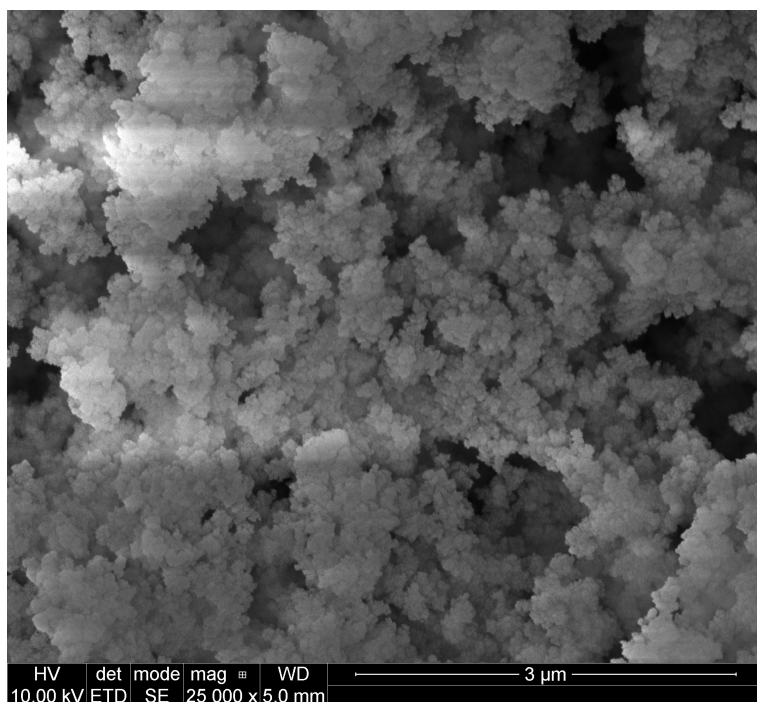
żek perkolacji procesu przewodnictwa dla każdej próbki oszacowano na podstawie klasterowego modelu przewodnictwa Hunta [42, 43], uznając przestrzeń transportu ładunku elektrycznego za trójwymiarową  $d = 3$ . W związku z czym parametr  $d_f$  odpowiadać powinien wartości  $4 - s_2$ , a zatem aby otrzymany wymiar fraktalny klasterów, po których poruszają się nośniki ładunku elektrycznego, mieścił się w przedziale od 2 do 3, parametr  $s_2$  musiałby być większy od jedności.

w tabeli 5.7 przedstawiono oszacowaną wartość parametru  $s_2$  w temperaturze 640 K dla wszystkich analizowanych próbek. Jak widać,  $d_f$  jest niefizyczna, gdyż przekracza wartość równą 3 w przypadku wszystkich składów chemicznych. Obserwowanie takiej wartości wymiarowości przestrzeni może wynikać z założenia trójwymiarowości ośrodka przewodnictwa ( $d$ ). W rzeczywistości, atomy manganu pomiędzy którymi rozważany jest przeskok nośników ładunku mogą nie być w sposób równomierny rozproszone w przestrzeni szkła, a tworzyć pewne lokalne struktury łączące się w trójwymiarową sieć, której wymiar fraktalny jest mniejszy od 3.

Występowanie wymiarowości fraktalnej ośrodka, rozumianego jako sieć MnO, o wartości poniżej 3 znajduje także podparcie w analizie struktury szkła po próbie jego odporności chemicznej na działanie stężonego kwasu solnego [121]. Zdjęcia wykonane techniką SEM (rysunek 5.28) wykazały, że na skutek długotrwałego działania stężonego kwasu chlorowodorowego na szkło 60.20.20 znacząca część materiału uległa rozpuszczeniu bez zmiany jego zewnętrznych rozmiarów. Natomiast pozostały materiał tworzył strukturę wysoce porowatą o powierzchni właściwej przekraczającej 120 m<sup>2</sup>/g, złożoną głównie z SiO<sub>2</sub> z dodatkiem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Jako że w kwasie solnym tlenek krzemu się nie rozpuszcza, a tlenek manganu rozpuszcza się bardzo dobrze, to obserwowaną na rysunku 5.28 strukturę można interpretować jako negatyw fazy bogatej w tlenek manganu. Podana wyżej analiza struktury wskazuje [121], że pomimo braku wyraźnej separacji fazowej w szkłe 60.20.20, po pozbyciu się z jego struktury fazy bogatej w MnO, uwidacznia się faza bogata w SiO<sub>2</sub>. Wysoka porowatość, kształt i rozmiar obserwowanych składowych elementów szkieletu złożonego głównie z SiO<sub>2</sub> wskazuje na jego mniejszą od 3 wymiarowość fraktalną. Można zatem uznać, że i wymiar dopełniającej fazy, czyli bogatej w MnO, będzie również mniejszy od 3.

Model transportu klasterowego Hunta [42, 43] nie przewiduje zmiany wymiarowości fraktalnej ścieżek perkolacyjnych w funkcji temperatury. Przykładowe wyniki zmiany  $d_f = f(T)$  przedstawiono na rysunku 5.27), ale nie wykazały one łatwo uchwytnej zależności. W związku z czym,



Rysunek 5.28: Zdjęcie mikrostruktury szkła 60.20.20 otrzymana wystawionego na długotrwałe działanie stężonego HCl [121].

nie były poddawane dalszej analizie.

## Posumowanie

**Analiza transportu ładunku według rozważań Hunta** [42–44, 96, 97] prowadzi do opisu przewodnictwa elektrycznego zgodnego z uniwersalnym prawem dielektrycznym [33], z uwzględnieniem nieznacznego wpływu temperatury na parametr  $s$ .

**Przewodnictwo ładunku odbywa się przez ścieżki o wymiarowości fraktalnej mniejszej od 3**, co wskazuje na tworzenie się wewnątrz struktury szkła ścieżek bogatych w tlenek manganu.

**Porównanie zmienności parametru  $s$  według modelu Hunta z funkcją Cole’a i Cole’a** wskazuje, że dozwolone ścieżki transportu ładunku wewnątrz materiału przewodzącego poprzez hopping pomiędzy stanami zlokalizowanymi charakteryzują się wymiarowością fraktalną mniejszą od 3.

#### 5.4.4 Model losowych stanów zlokalizowanych

Rozważania nad przewodnictwem szkieł zawierających jony metali przejściowych skupiają się często na wpływie odległości pomiędzy centrami aktywnymi przewodnictwa na obserwowaną wartość  $\sigma_{dc}$ . Inne podejście przedstawia przyjęcie założenia, że prawdopodobieństwo przeskoku pomiędzy sąsiednimi stanami zależne jest wyłącznie od wysokości bariery potencjału pomiędzy nimi (które może, ale nie musi, wynikać z odległości pomiędzy centrami przeskoku). Takie rozważania stały się podstawą modelu losowego rozkładu barier potencjału [31] pomiędzy sąsiednimi dozwolonymi stanami nośnika ładunku.

W przypadku, gdy model zakłada, rozkład wysokości barier potencjału zgodny z funkcją typu Gaussa, liczbę biorących udział w przewodzeniu nośników ładunku o energii aktywacji  $W_i$  można otrzymać z zależności:

$$n_i = \frac{N}{\rho\pi^{1/2}} \exp \left[ -\frac{(W_i - W_0)^2}{\rho^2} \right], \quad (5.53)$$

gdzie przez  $\rho$  oznaczono szerokość rozkładu, przez  $N$  całkowitą liczbę nośników ładunku, a przez  $W_0$  największą energię aktywacji w danym rozkładzie. Przy takich założeniach zależność na przewodność elektryczną ( $\sigma$ ) można przedstawić w postaci

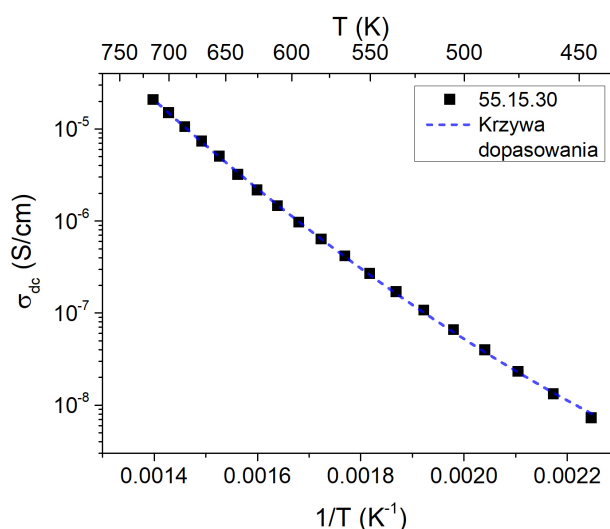
$$\sigma = e\mu_0 \int_i n_i \exp \left[ -\frac{W_i}{kT} \right] dW_i = Ne\mu_0 \exp \left[ -\frac{W_0}{kT} + \frac{\rho^2}{4k^2T^2} \right]. \quad (5.54)$$

Porównując równanie Arrheniusa (równanie 5.31) z powyższym (równanie 5.54) można zaobserwować, że to co w pierwszym jawi się jako energia aktywacji, według modelu RSE jest funkcją temperatury zgodnie z zależnością

$$W_\sigma = W_0 - \frac{\rho^2}{4kT}. \quad (5.55)$$

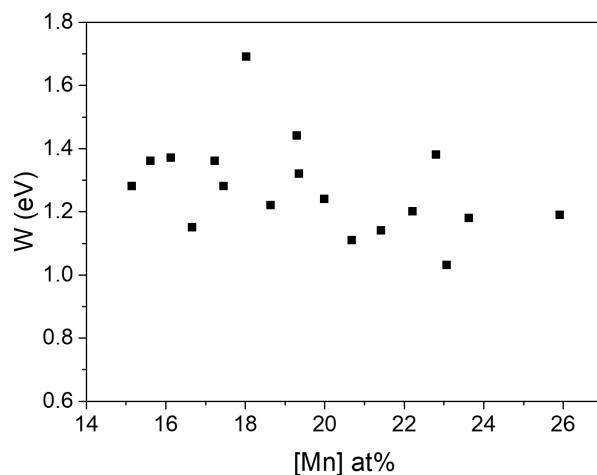
#### Wpływ składu chemicznego na energię aktywacji przewodnictwa według modelu RSE

Na rysunku 5.29 przedstawiono przewodność dc próbki 55.15.30 w funkcji odwrotności temperatury oraz dopasowaną numerycznie krzywą odpowiadającą przewodności zgodnie



Rysunek 5.29: Wykres Arrheniusa przewodności przykładowego szkła w zakresie temperatur od 445 K do 760 K.





Rysunek 5.30: Wykres energii aktywacji wyznaczonej na podstawie modelu RSE w funkcji zawartości atomowej manganu.

Tabela 5.8: Energia aktywacji ( $W$ ), jej rozkład ( $\rho$ ) oraz ruchliwość nośników ładunku ( $\mu$ ) wyznaczone na podstawie dopasowania krzywych przewodności w funkcji temperatury do modelu stanów losowych (równanie 5.54).

| MnO<br><i>mol%</i> | SiO <sub>2</sub><br><i>mol%</i> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br><i>mol%</i> | W<br><i>eV</i> | $\rho$<br><i>eV</i> | $\mu$<br><i>cm<sup>2</sup>/Vs</i> |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|----------------|---------------------|-----------------------------------|
| 50                 | 10                              | 40                                           | 1.28(4)        | 0.09(4)             | 4.7(9)                            |
| 50                 | 15                              | 35                                           | 1.36(3)        | 0.18(6)             | 1.2(4)                            |
| 50                 | 20                              | 30                                           | 1.37(1)        | 0.22(4)             | 1.1(2)                            |
| 50                 | 25                              | 25                                           | 1.15(2)        | 0.14(5)             | 1.0(4)                            |
| 50                 | 30                              | 20                                           | 1.36(2)        | 0.19(4)             | 45(11)                            |
| 55                 | 10                              | 35                                           | 1.28(1)        | 0.17(5)             | 60(17)                            |
| 55                 | 15                              | 30                                           | 1.69(8)        | 0.29(9)             | 24(8)                             |
| 55                 | 20                              | 25                                           | 1.22(1)        | 0.18(2)             | 0.8(1)                            |
| 55                 | 25                              | 20                                           | 1.44(6)        | 0.23(8)             | 41(14)                            |
| 60                 | 5                               | 35                                           | 1.32(1)        | 0.16(5)             | 64(21)                            |
| 60                 | 10                              | 30                                           | 1.24(1)        | 0.16(3)             | 28(6)                             |
| 60                 | 15                              | 25                                           | 1.11(1)        | 0.05(3)             | 51(21)                            |
| 60                 | 20                              | 20                                           | 1.14(1)        | 0.11(4)             | 66(23)                            |
| 60                 | 25                              | 15                                           | 1.20(3)        | 0.20(5)             | 4(1)                              |
| 60                 | 30                              | 10                                           | 1.03(1)        | 0.05(3)             | 43(15)                            |
| 65                 | 10                              | 25                                           | 1.38(1)        | 0.23(4)             | 25(4)                             |
| 65                 | 15                              | 20                                           | 1.18(2)        | 0.20(5)             | 10(3)                             |
| 70                 | 10                              | 20                                           | 1.19(2)        | 0.21(5)             | 22(6)                             |

z modelem losowego rozkładu energii barier potencjału przeskoku nośnika ładunku (równanie 5.54) [31]. Dopasowanie takie przeprowadzono dla wszystkich próbek, a na jego podstawie oszacowano takie parametry jak ruchliwość nośników ładunku  $\mu_0$ , oraz wartość  $W$  energii aktywacji i jej szerokość rozkładu  $\rho$ . Wyniki przedstawiono w tabeli 5.8. Zgodnie z przedstawionymi za-

leżnościami, energia aktywacji oraz szerokość rozkładu  $\rho$  przyjmują wartości od  $W_\sigma = 1.03$  eV i  $\rho = 0,05$  eV (60.30.10), do  $W_\sigma = 1,69$  eV i  $\rho = 0,29$  eV (55.15.30), przy czym nie zauważono wyraźnej zależności pomiędzy składem chemicznym szkła, a analizowanymi parametrami (rysunek 5.30). Obliczona na podstawie równania 5.54 ruchliwość nośników ładunku zmienia się od  $0,8 \text{ cm}^2/Vs$  (55.20.25) do  $66 \text{ cm}^2/Vs$  (60.05.35). Tymczasem, półprzewodniki amorficzne charakteryzują się zwykle ruchliwością osiagającą  $1 \text{ cm}^2/Vs$  (w przypadku amorficznego krzemu) do  $46 \text{ cm}^2/Vs$  (w przypadku szkła InGaZnO) [17, 122]. Oszacowana na podstawie modelu RSE ruchliwość nośników ładunku, w przypadku niektórych próbek jest bardzo duża, co w porównaniu z niską przewodnością i wysoką koncentracją jonów metalu przejściowego może sugerować, że otrzymane wartości ruchliwości są przeszacowane.

W pracy Glassa i Nassau'a [123] zaobserwowano, że na energię aktywacji wpływa koncentracja nośników ładunku, których ilość powinna być proporcjonalna do koncentracji jonów metalu przejściowego będących na wyższym stopniu utlenienia, do ogólnej ich sumy. Przy czym zależność ta powinna się zachowywać stosunek:

$$E_a = B + C \ln x, \quad (5.56)$$

gdzie  $x$  odpowiada w szklach z tlenkiem manganu stosunkowi  $[Mn^{3+}]/[Mn^{2+} + Mn^{3+}]$ , zaś  $B$  i  $C$  odpowiadają pewnym stałym. Na podstawie danych pokazanych w tabeli 5.8 można wnioskować, iż w badanym szkłe nie jest obserwowane zmniejszanie się energii aktywacji wraz ze zmianą stosunku  $[Mn^{3+}]/[Mn^{2+} + Mn^{3+}]$ .

## Podsumowanie

Podsumowując analizę stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego w świetle modelu losowego rozkładu stanów zlokalizowanych [31, 123] można wyciągnąć następujące wnioski:

**Dopasowanie powyższego modelu do analizowanych próbek** prowadzi do otrzymania fizycznych wartości energii aktywacji (nieznacznie powyżej 1 eV) i jej szerokości rozkładu, a także ruchliwości nośników ładunku.

**Obserwowana zmiana pozornej energii aktywacji** w temperaturze znacznie powyżej temperatury Debye'a jest dobrze tłumaczona przez uwzględnienie w równaniu Arrheniusa skończonego rozkładu energii aktywacji, opisanego funkcją Gaussa o odchyleniu standardowym rzędu 0,2 eV.

**Ruchliwość nośników ładunku** oszacowana na podstawie modelu RSE jest duża (a dla niektórych próbek nawet zbyt duża) w stosunku do większości szkieł tlenkowych (od kilku do kilkudziesięciu  $\text{cm}^2/Vs$ ) i silnie zależna od składu chemicznego próbek.





## Rozdział 6

# Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy wytworzoną klasyczną metodą topienia szkło o składzie  $x\text{MnO}-y\text{SiO}_2-(100-x-y)\text{B}_2\text{O}_3$  o nominalnej zawartości tlenku manganu od 50 mol% do 65 mol%, tlenku krzemu od 5 mol% do 30 mol% oraz tlenku boru od 10 mol% do 40 mol%. Próby otrzymania szkła z kompozycji zawierających 50 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$  i więcej skutkowało otrzymaniem próbek w postaci dwóch niemieszalnych cieczy tworzących na skutek chłodzenia osobne warstwy szkła  $\text{B}_2\text{O}_3$  i  $\text{MnO-SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ . Zastosowanie większej niż 65 mol% ilości tlenku manganu lub większej niż 30 mol% tlenku krzemu skutkowało powstawaniem odpowiednio krystalicznej fazy  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  lub  $\text{SiO}_2$ .

Badania struktury wykazały, że w optycznie jednorodnej próbce 50.10.40 występują wydzielienia o średnicy rzędu  $1\text{ }\mu\text{m}$ , które rozpoznano jako wydzielienia tlenku boru. z drugiej strony, w próbce 50.20.30 zaobserwowano występowanie niewielkich ( $0,2\text{ }\mu\text{m}$  -  $0,4\text{ }\mu\text{m}$ ) amorficznych wydzieleni o wyraźnie większej zawartości tlenku krzemu w stosunku do matrycy szkła. W obydwu przypadkach szkła wyglądały na optycznie jednorodne, a pomiary XRD nie wykazały obecności fazy krystalicznej.

Wykazano, że większość manganu obecnego w otrzymanym szkłe występuje w postaci jonów  $\text{Mn}^{2+}$  tworzących z otaczającym je tlenem czworościany  $[\text{MnO}_4]^{6-}$ , o czym świadczą wykonane pomiary technikami XPS oraz spektroskopii fotoluminescencyjnej. Duża zawartość tlenku metalu przejściowego oraz jego dominujące występowanie w konfiguracji czworościanów wskazuje na fakt, że tlenek manganu pełni w otrzymanym materiale rolę tlenku szklotwórczego.

Ważną właściwością szkła  $\text{MnO-SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  jest przyrost jego masy na skutek wygrzewania w temperaturze powyżej przejścia szklistego ( $T_g$  ustalono od 808 K do 844 K) w powietrzu, przy czym zmiana jest znacząca i może wynosić nawet 2% masy początkowej. Obserwowane zmiany masy wynikają z wbudowywania się jonów  $\text{O}^{2-}$  zachodzącego w obrębie całej próbki, przy jednoczesnym utlenianiu się jonów manganu  $\text{Mn}^{2+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$ .

Pomimo występowania manganu głównie na drugim stopniu utlenienia, otrzymane szkło charakteryzuje się bardzo dużą absorpcją światła widzialnego, co wynika z występowanie w strukturze jonów  $\text{Mn}^{3+}$  o szerokim i silnym paśmie absorpcji światła, którego centrum odpowiada długości fali równej 470 nm. Wyznaczona szerokość optycznej przerwy energetycznej maleje ze wzrostem zawartości tlenku manganu od 2 eV do 3 eV, osiągając najniższą wartość dla serii próbek o zawartości 60 mol% MnO.

Pomiary właściwości elektrycznych wykazały, że przewodność rośnie, a energia aktywacji przewodnictwa dc maleje wraz ze wzrostem zawartości tlenku manganu, co wynika ze zmiany średniej odległości pomiędzy jonami manganu. Na skutek wygrzewania w temperaturze około 50

K poniżej  $T_g$  w obecności powietrza przewodność trwale zwiększa swoją wartość aż do ustalenia się pewnego poziomu, a wzrost ten jest zależny od zawartości tlenku manganu i może przekroczyć nawet dwa rzędy wielkości. Jednocześnie na skutek wygrzewania zmniejsza się energia aktywacji przewodnictwa stałoprądowego.

Analiza właściwości elektrycznych za pomocą dopasowywania obwodów zastępczych wykazała, że w badanych próbkach występują dwa procesy przewodzenia ładunku elektrycznego. Jeden z nich związany jest z przewodnictwem przez matrycę szkła, a drugi przez fazę rozproszoną. Dzięki porównaniu zmian parametru  $s$  poszczególnych elementów CPE w funkcji temperatury, udało się przypisać do procesu przewodnictwa przez fazę rozproszoną model hoppingu małych polaronów. Ustalono także, że do procesu przewodnictwa przez matrycę szkła można wykorzystać modele hoppingu dużych polaronów i przewodnictwa klasterowego Hunta.

Przeprowadzenie analizy właściwości elektrycznych pod kątem czterech wybranych modeli przewodnictwa elektrycznego doprowadziło do następujących wniosków:

- transport ładunku odbywa się poprzez przeskok elektronów pomiędzy jonami  $Mn^{2+}$  i  $Mn^{3+}$ ;
- studnie potencjałów sąsiednich nośników ładunku nakładają się, powodując zmniejszenie efektywnej energii aktywacji przewodnictwa;
- minimalna odległość pomiędzy centrami przeskoku elektronu wynosi między 2,3 Å, a 2,8 Å, na co wskazuje minimalny promień polaronu otrzymany na podstawie dopasowania modeli przeskoku polaronów oraz przeskoku przez skorelowaną barierę;
- transport ładunku odbywa się przez ścieżki o wymiarowości fraktalnej mniejszej od 3, co wskazuje na tworzenie się wewnątrz struktury szkła ścieżek bogatych w mangan;
- zmianę pozornej energii aktywacji w temperaturze znacznie powyżej temperatury Debye'a, zgodnie z modelem losowych stanów zlokalizowanych, można wiązać z występowaniem pewnego jej rozkładu opisanego funkcją Gaussa o odchyleniu standardowym rzędu 0,2 eV;
- analiza danych w świetle wybranych modeli nie prowadzi do sprzecznych wniosków, ale dopełnia się, co pozwala na szeroką ocenę właściwości elektrycznych badanego materiału.

Otrzymane szkło  $MnO-SiO_2-B_2O_3$  jest materiałem, które po wykonaniu prostej obróbki termicznej wykazuje stabilne właściwości elektryczne aż do temperatury 760 K. Jak wykazano, jest ono półprzewodnikiem o szerokiej przerwie energetycznej (powyżej 2 eV). Ponadto, możliwe jest kontrolowanie jego właściwości optycznych dzięki dużej różnicy w zdolności do absorpcji światła pomiędzy jonami  $Mn^{2+}$  i  $Mn^{3+}$ , podatności tlenku manganu na utlenienie, a także dzięki wpływowi koncentracji jonów manganu na szerokość optycznej przerwy energetycznej.

# Spis tabel

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.1 | Tabela zależności pomiędzy wartościami czasu relaksacji wyznaczonymi na podstawie różnych reprezentacji właściwości elektrycznych [50]. . . . .                                                                                                                                                                                                                                       | 21  |
| 3.1 | Nominalne składy chemiczne przygotowanych próbek. Wartości wyrażono w procentach molowych. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 34  |
| 4.1 | Parametry otrzymanych próbek: gęstość, średnią odległość pomiędzy jonami Mn ( $R_{\text{Mn-Mn}}$ ), temperaturę przejścia szklistego $T_g$ i względną maksymalną zmianę masy podczas pomiaru DSC. . . . .                                                                                                                                                                             | 44  |
| 4.2 | Stosunek zawartości jonów manganu $\text{Mn}^{2+}$ do całkowitej ich liczby ( $C$ ) obliczony na podstawie pomiarów XPS. Liczbą w nawiasie oznaczono niepewność otrzymanego wyniku. . . . .                                                                                                                                                                                           | 49  |
| 4.3 | Oszacowana szerokość przerwy energetycznej na podstawie wykresów Tauc'a [90] dla przejścia dozwolonego prostego. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                              | 59  |
| 4.4 | Stosunek powierzchni widm składowych do całkowitej powierzchni pasma emisji fotoluminescencyjnej w zakresie od 515 nm do 555 nm. . . . .                                                                                                                                                                                                                                              | 62  |
| 5.1 | Wartość przewodności stałoprądowej $\sigma_{dc}$ w temperaturze 445 K na początku i na końcu cyklu pomiarowego. Niepewność pomiarowa wynosiła poniżej 1%. . . . .                                                                                                                                                                                                                     | 72  |
| 5.2 | Wartość wysoko i nisko temperaturowej efektywnej energii aktywacji przewodnictwa dc wyznaczonej na podstawie równania 5.6 w zakresie temperatury od 610 do 760 K i od 445 K do 550 K. . . . .                                                                                                                                                                                         | 75  |
| 5.3 | Wyniki dopasowania zespolonej impedancji w temperaturze 610 K do obwodów zastępczych Maxwella. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                | 79  |
| 5.4 | Wyniki dopasowania zespolonej impedancji w temperaturze 610 K do obwodów zastępczych Voigta . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 80  |
| 5.5 | Stosunek ( $C$ ) jonów manganu $\text{Mn}^{2+}$ do całkowitej ich liczby oraz przewodność i energia aktywacji próbek serii 60.x.40 – x w 445 K. . . . .                                                                                                                                                                                                                               | 95  |
| 5.6 | Wartości maksymalnej energii pułapkowania nośnika elektronu ( $W_m(\text{Opt.})$ ) wyznaczona na podstawie szerokości optycznej przerwy energetycznej ( $BG$ ) (równanie 5.45) i energii aktywacji przewodnictwa matrycy szkła ( $W(R_\alpha)$ ), a także wartość przenikalności elektrycznej $\epsilon_\infty$ otrzymanej na podstawie pomiarów spektroskopii impedancyjnej. . . . . | 101 |
| 5.7 | Wartości wymiarowości fraktalnej ścieżki perkolacji ( $d_f$ ) oszacowane na podstawie wartości wykładnika $s_2$ (równanie 5.52). . . . .                                                                                                                                                                                                                                              | 104 |



|     |                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.8 | Energia aktywacji ( $W$ ), jej rozkład ( $\rho$ ) oraz ruchliwość nośników ładunku ( $\mu$ ) wyznaczone na podstawie dopasowania krzywych przewodności w funkcji temperatury do modelu stanów losowych (równanie 5.54). . . . . | 108 |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

# Spis rysunków

|      |                                                                                                                                                                                                                     |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1  | Wykres czas-temperatura-przemiana mieszaniny $10\text{Na}_2\text{O}-65\text{SiO}_2-25\text{B}_2\text{O}_3$ [9]. Spadek temperatury z szybkością $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ zaznaczono linią przerywaną. . . . . | 4  |
| 1.2  | Schemat przedstawiający przejścia pomiędzy stabilnymi tlenkami manganu w suchym powietrzu ( $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ ) w zależności od temperatury [21]. . . . .                                         | 5  |
| 1.3  | Wykres równowagi fazowej $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ w atmosferze powietrza ( $p_{\text{O}_2}=0,21 \text{ atm}$ ) [22, 23]. . . . .                                                                        | 6  |
| 1.4  | Zdjęcia wykonane mikroskopem elektronowym przełomu próbek szkła 60.20.20 otrzymanego poprzez wytop w tyglu porcelanowym (a) i platynowym (b) [8, 29]. . .                                                           | 7  |
| 2.1  | Schemat ilustrujący mechanizm polaryzacji elektrodowej. . . . .                                                                                                                                                     | 14 |
| 2.2  | Poglądowy wykres zmian przenikalności elektrycznej w funkcji znormalizowanego logarytmu częstości obserwowany w ośrodkach wykazujących relaksację Debye'a. . . . .                                                  | 17 |
| 2.3  | Poglądowe wykresy zależności strat elektrycznych od przenikalności elektrycznej nazywane wykresami Cole'a-Cole'a odwzorowujące równanie 2.29 dla $\alpha = 0$ (po lewej) oraz $\alpha > 0$ (po prawej). . . . .     | 18 |
| 2.4  | Schemat przedstawiający zależności występujące pomiędzy wielkościami opisującymi dynamiczne właściwości elektryczne mierzonego układu w dziedzinie częstości [48]. . . . .                                          | 19 |
| 2.5  | Przykładowy wykres rzeczywistej i urojonej składowej zespolonej przenikalności elektrycznej układu wykazującego proces relaksacyjny i polaryzację elektrodową [47]. . . . .                                         | 19 |
| 2.6  | Wykres przedstawiający względną wartość wyznaczonego czasu relaksacji na podstawie różnych reprezentacji właściwości elektrycznych w zależności od siły relaksacji według modelu Debye'a [50]. . . . .              | 21 |
| 2.7  | Schemat analizy właściwości elektrycznych w oparciu o pomiary techniką spektroskopii impedancyjnej. . . . .                                                                                                         | 23 |
| 2.8  | Schematy przykładowych obwodów zastępczych: (a) Voigta i (b) Maxwella odwzorowujące właściwości elektryczne próbki o dwóch procesach relaksacyjnych. . . .                                                          | 23 |
| 2.9  | Schemat układu pomiarowego techniką pomiaru amplitudy i przesunięć fazowych. . . .                                                                                                                                  | 24 |
| 2.10 | Schemat przedstawiający bieg monochromatycznej wiązki promieniowania X odbijającej się od warstw atomowych w materiale o strukturze regularnej (krystalicznej). . . .                                               | 25 |
| 2.11 | Schemat przedstawiający bieg wiązki promieniowania X oraz fotoelektronów w trakcie procesu fotoemisji wykorzystywanego w pomiarach XPS. . . . .                                                                     | 26 |
| 2.12 | Schemat blokowy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). . . . .                                                                                                                                                | 27 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.13 | Schemat biegu wiązki światła w trakcie pomiaru w układzie pracy wiązki odbijanej od powierzchni próbki wewnątrz spektrofotometru optycznego. . . . .                                                                                                    | 29 |
| 2.14 | Schemat przebiegu wiązki wzbudzającej (czerwona) i wzbudzonej (zielona) w trakcie pomiaru spektroskopii fotoluminescencyjnej. . . . .                                                                                                                   | 30 |
| 2.15 | Schemat ideowy układu pomiarowego DSC. . . . .                                                                                                                                                                                                          | 31 |
| 2.16 | Przykładowa krzywa DSC próbki amorficznej. . . . .                                                                                                                                                                                                      | 31 |
| 3.1  | Zdjęcia przykładowych próbek otrzymanych w procesie klasycznego wytopu. . . .                                                                                                                                                                           | 35 |
| 3.2  | Schemat przebiegu wiązki światła w spektrometrze Perkin-Elmer LS55 podczas pomiaru. . . . .                                                                                                                                                             | 37 |
| 3.3  | Schemat przebiegu wiązki pomiarowej i referencyjnej światła w spektrometrze Shimadzu UV-2600 wyposażonego w sferę całkowitą. . . . .                                                                                                                    | 38 |
| 3.4  | Schemat przedstawiający układ komory pomiarowej spektrometru impedancyjnego. .                                                                                                                                                                          | 39 |
| 4.1  | Nominalne składy chemiczne sprawdzonych naważek wyrażone w mol%. Symbolem ● oznaczono próbki makroskopowo jednorodne, a przez ○ pozostałe próbki. .                                                                                                     | 42 |
| 4.2  | Skład chemiczny otrzymanych w postaci szkła próbek w ramach badań Hamiltona i in. [19], Ehrt [7] oraz niniejszej pracy. . . . .                                                                                                                         | 42 |
| 4.3  | Wizualizacja struktury szkła 60.20.20. . . . .                                                                                                                                                                                                          | 43 |
| 4.4  | Wykres sygnału DSC oraz masy próbki szkła serii 50.x.(50-x) w funkcji temperatury. .                                                                                                                                                                    | 45 |
| 4.5  | Wykres sygnału DSC oraz masy próbki szkła serii 60.x.(40-x) w funkcji temperatury. .                                                                                                                                                                    | 46 |
| 4.6  | Widmo emisji XPS próbek serii 60.x.(40-x). . . . .                                                                                                                                                                                                      | 48 |
| 4.7  | Intensywność sygnału XPS pochodzącego od (a) powłoki Mn2p w funkcji energii wiązania elektronu próbek serii 60.x.40-x oraz (b) fragment widma dla próbki 60.20.20 po odjęciu sygnału tła z zaznaczonymi sześcioma pasmami składowymi. .                 | 49 |
| 4.8  | Wykres pomiaru XRD próbek szkła z zaznaczonymi refleksami dyfrakcyjnymi pochodzącymi od fazy krystalicznej SiO <sub>2</sub> (○) i Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (●) występującymi w próbce 70.10.20. . . . .                                           | 50 |
| 4.9  | Zdjęcia wykonane techniką SEM, przełomów próbek zawierających 50 mol% MnO. . . .                                                                                                                                                                        | 52 |
| 4.10 | Zdjęcia wykonane techniką SEM, przełomów próbek zawierających 55 mol% MnO. . . .                                                                                                                                                                        | 53 |
| 4.11 | Zdjęcia wykonane techniką SEM, przełomów próbek zawierających 60 mol% MnO. . . .                                                                                                                                                                        | 54 |
| 4.12 | Zdjęcia wykonane techniką SEM, przełomów próbek zawierających 65 mol% i 70 mol% MnO. . . . .                                                                                                                                                            | 55 |
| 4.13 | Zdjęcie SEM oraz oraz widmo EDS przełomu szkła 50.30.20 otrzymane na podstawie analizy w zaznaczonych punktach szkła. . . . .                                                                                                                           | 56 |
| 4.14 | Widma absorpcji promieniowania widzialnego wszystkich badanych próbek. . . . .                                                                                                                                                                          | 57 |
| 4.15 | Wybrane widma emisji światła widzialnego próbek (a) 70.10.20 i (b) 60.30.10 przedstawione w postaci wykresu Tauca [90] dla przejścia dozwolonego prostego (n=1/2). .                                                                                    | 58 |
| 4.16 | Widmo emisji światła widzialnego próbek wzbudzanych falą długości 415 nm. . . . .                                                                                                                                                                       | 61 |
| 4.17 | Wizualizacja struktury tlenku manganu w koordynacji oktaedrycznej [MnO <sub>6</sub> ] <sup>10-</sup> i tertraedrycznej [MnO <sub>4</sub> ] <sup>6-</sup> [72]. . . . .                                                                                  | 61 |
| 5.1  | Składowe zespolone przewodności w funkcji częstości wykreślone dla wybranych temperatur otrzymane na podstawie pomiaru szkła 50.30.20. Linia ciągłą oznaczono wyniki dla pomiaru podczas grzania próbki, a linią przerywaną podczas chłodzenia. . . . . | 66 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.2  | Rzeczywista składowa przewodności wszystkich badanych próbek w funkcji częstotliwości w temperaturze 445 K. . . . .                                                                                                                                                                         | 67 |
| 5.3  | Zmierzona rzeczywista składowa przenikalności elektrycznej próbki 50.30.20 w funkcji częstotliwości w różnych temperaturach. Linią ciągłą oznaczono wyniki dla pomiaru podczas grzania próbki, a linią przerywaną podczas chłodzenia. . . . .                                               | 68 |
| 5.4  | Parametr $s$ w funkcji częstotliwości wykreślony dla wybranych temperatur, otrzymany na podstawie pomiaru szkła 50.30.20. Linią ciągłą oznaczono wyniki dla pomiaru podczas grzania próbki, a linią przerywaną podczas chłodzenia. . . . .                                                  | 68 |
| 5.5  | Przewodnictwo dc jako funkcja temperatury szkieł 50.25.25 i 50.30.20. . . . .                                                                                                                                                                                                               | 70 |
| 5.6  | Przewodnictwo dc jako funkcja temperatury szkieł 70.10.20, 65.15.20 i 65.10.25. . . . .                                                                                                                                                                                                     | 71 |
| 5.7  | Wykres składowej rzeczywistej przewodności szkła 55.15.30 w zależności od temperatury i cyklu grzania-chłodzenia. . . . .                                                                                                                                                                   | 71 |
| 5.8  | Wykres Arrheniusa przewodności szkła 55.10.35 w zakresie temperatur od 445 K do 760 K. . . . .                                                                                                                                                                                              | 74 |
| 5.9  | Zależność urojonej składowej modułu elektrycznego od częstotliwości otrzymana dla szkła 50.30.20. . . . .                                                                                                                                                                                   | 77 |
| 5.10 | Zaproponowane schematy obwodów zastępczych a) Voigta i b) Maxwella odpowiadające dwóm procesom relaksacji [35]. . . . .                                                                                                                                                                     | 77 |
| 5.11 | Zależność urojonej od rzeczywistej składowej impedancji szkła 55.20.25. . . . .                                                                                                                                                                                                             | 78 |
| 5.12 | Wykres urojonej od rzeczywistej składowej impedancji próbki 50.30.20 w temperaturze 610 K wykonane na krzywej grzania oraz chłodzenia. . . . .                                                                                                                                              | 78 |
| 5.13 | Wykres urojonej od rzeczywistej składowej impedancji próbki 50.20.30 w temperaturze 595 K, 610 K przed wygrzewaniem i ponownie w 595 K po wygrzewaniu. . . . .                                                                                                                              | 81 |
| 5.14 | Wykres zmian parametrów $R_\alpha$ i $R_\beta$ w funkcji temperatury otrzymanych poprzez dopasowanie numeryczne parametrów układu zastępczego Maxwella do impedancji szkła 50.20.30. . . . .                                                                                                | 82 |
| 5.15 | Przykładowy przebieg krzywych parametru $s$ w funkcji temperatury oraz częstotliwości rozumianego zgodnie z równaniem Jonschera, dla następujących parametrów, $T = 300K$ , $W_{MP,DP1} = 0,5eV$ , $W_{DP2} = 1eV$ , $W_{CBH} = 2eV$ , $E_{FR} = 2eV$ , $r_0 = 4\text{\AA}$ [111] . . . . . | 84 |
| 5.16 | Wykres parametrów $s_\alpha$ i $s_\beta$ w funkcji temperatury dla serii szkieł (55.x.45-x). . . . .                                                                                                                                                                                        | 85 |
| 5.17 | Schemat poziomów energetycznych podczas przeskoku małego polaronu pomiędzy dozwolonymi stanami G i H: (a) przed przeskokiem, (b) stan przejścia aktywowany termicznie i (c) po przeskoku [112]. . . . .                                                                                     | 87 |
| 5.18 | Wykres Arrheniusa admitancji elementów $1/R_\alpha$ i $1/R_\beta$ układu Maxwella odpowiadająca próbce 50.20.30 w zakresie temperatury od 445 K do 760 K. . . . .                                                                                                                           | 90 |
| 5.19 | Wykres iloczynu parametru $AR_{Mn-Mn}$ w funkcji średniej odległości pomiędzy jonami manganu w szkłe. . . . .                                                                                                                                                                               | 91 |
| 5.20 | Wykres przewodnictwa dc na krzywej chłodzenia oraz grzania w funkcji zawartości atomowej manganu. . . . .                                                                                                                                                                                   | 92 |
| 5.21 | Wykres energii aktywacji przewodnictwa dc w funkcji stężenia procentowego atomów manganu. . . . .                                                                                                                                                                                           | 93 |
| 5.22 | Wykres przewodności dc (w 455 K) jako zależności średniej odległości pomiędzy jonami manganu. . . . .                                                                                                                                                                                       | 94 |
| 5.23 | Wykres energii aktywacji przewodnictwa dc w funkcji średniej odległości pomiędzy jonami manganu. . . . .                                                                                                                                                                                    | 94 |





|                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.24 Schemat rozkładu poziomów energetycznych na skutek nakładania się potencjałów elektrostatycznych dostępnych położeń według modelu CBH. . . . .                              | 97  |
| 5.25 Przewodnictwo dc w funkcji promienia perkolacji $R_P$ w temperaturze 670K. . . . .                                                                                          | 99  |
| 5.26 Wykres parametrów $\epsilon'$ i $W_M$ w funkcji temperatury oszacowanych na podstawie dopasowania modelu CBH. . . . .                                                       | 100 |
| 5.27 Wykres wymiaru fraktalnego w funkcji temperatury szkła 50.15.35 i 60.15.35 oszacowany na podstawie analizy przewodnictwa według modelu klasterowego Hunta [42, 43]. . . . . | 105 |
| 5.28 Zdjęcie mikrostruktury szkła 60.20.20 otrzymana wystawionego na długotrwałe działanie stężonego HCl [121]. . . . .                                                          | 106 |
| 5.29 Wykres Arrheniusa przewodności przykładowego szkła w zakresie temperatur od 445 K do 760 K. . . . .                                                                         | 107 |
| 5.30 Wykres energii aktywacji wyznaczonej na podstawie modelu RSE w funkcji zawartości atomowej manganu. . . . .                                                                 | 108 |

# Bibliografia

- [1] J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, Alfred, NY, USA, 2005.
- [2] T. Kamiya, H. Hosono, Material characteristics and applications of transparent amorphous oxide semiconductors, NPG Asia Materials 2 (1) (2010) 15–22. doi:10.1038/asiamat.2010.5.
- [3] J. S. Park, W.-J. Maeng, H.-S. Kim, J.-S. Park, Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices, Thin Solid Films 520 (6) (2012) 1679–1693. doi:10.1016/j.tsf.2011.07.018.
- [4] P. W. McMillan, The preparation and properties of glasses containing major proportions of certain transition metal oxides, Adv. Glass Technol. (1962) 333–317.
- [5] I. Konidakis, C.-P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos, D. Möncke, D. Ehrt, Structure and properties of mixed strontium-manganese metaphosphate glasses, J. Phys. Chem. C 114 (19) (2010) 9125–9138. doi:10.1021/jp101750t.
- [6] C. Nelson, W. B. White, Transition metal ions in silicate meltsI. Manganese in sodium silicate melts, Geochimica et Cosmochimica Acta 44 (6) (1980) 887–893. doi:10.1016/0016-7037(80)90269-0.
- [7] D. Ehrt, Zinc and manganese borate glasses - phase separation, crystallisation, photoluminescence and structure, Phys. Chem. Glasses-B 54 (2) (2013) 65–75.
- [8] P. Kupracz, J. Karczewski, M. Przeźniak-Welenc, N. A. Szreder, M. J. Winiarski, T. Klimczuk, R. J. Barczyński, Microstructure and electrical properties of manganese borosilicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 423-424 (2015) 68–75. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.014.
- [9] K. Nakashima, K. Noda, K. Mori, Time-Temperature-Transformation Diagrams for Borosilicate Glasses and Preparation of Chemically Durable Porous Glasses, Journal of the American Ceramic Society 80 (5) (2005) 1101–1110. doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb02952.x.
- [10] C. Feldman, K. Moorjani, Amorphous Semiconductors, APL Technical Digest, Cambridge, MA, USA 7 (3) (1968) 2–9.
- [11] I. Austin, N. Mott, Polarons in crystalline and non-crystalline materials, Advances in Physics 18 (71) (1969) 41–102. doi:10.1080/00018736900101267.

- [12] N. F. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions, *J. Non-Cryst. Solids*. 1 (1) (1968) 1–17. doi:10.1016/0022-3093(68)90002-1.
- [13] M. Pollak, T. H. Geballe, Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon, *Physical Review* 122 (6) (1961) 1742–1753. doi:10.1103/PhysRev.122.1742.
- [14] C. F. Drake, I. F. Scanlan, A. Engel, Electrical Switching Phenomena in Transition Metal Glasses under the Influence of High Electric Fields, *physica status solidi (b)* 32 (1) (1969) 193–208. doi:10.1002/pssb.19690320121.
- [15] L. Murawski, R. J. Barczyński, Dielectric properties of transition metal oxide glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. 185 (1–2) (1995) 84–93. doi:10.1016/0022-3093(95)00677-X.
- [16] L. Murawski, C. H. Chung, J. D. Mackenzie, Electrical properties of semiconducting oxide glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. 32 (1–3) (1979) 91–104. doi:10.1016/0022-3093(79)90066-8.
- [17] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors, *Nature* 432 (7016) (2004) 488–492. doi:10.1038/nature03090.
- [18] L. Murawski, R. J. Barczyński, Dielectric relaxation in semiconducting oxide glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. 196 (1996) 275–279. doi:10.1016/0022-3093(95)00599-4.
- [19] E. H. Hamilton, R. M. Waxler, J. M. Nivert, Properties of zinc borosilicate glasses, *J. Res. Natl. Stand.* 62 (2). doi:10.6028/jres.062.011.
- [20] D. E. Doris Möncke, Spectroscopic study of manganese-containing borate and borosilicate glasses: cluster formation and phase separation, *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B* 54 (2013) 42–51.
- [21] A. N. Grundy, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, Assessment of the Mn-O system, *Journal of Phase Equilibria* 24 (1) (2003) 21–39. doi:10.1007/s11669-003-0004-6.
- [22] R. A. Robie, J. S. Huebner, B. S. Hemingway, Heat capacities and thermodynamic properties of braunite ( $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$ ) and rhodonite ( $\text{MnSiO}_3$ ), *American Mineralogist* 80 (5-6) (1995) 560–575. doi:10.2138/am-1995-5-615.
- [23] A. Muan, Phase equilibria in the system manganese oxide- $\text{SiO}_2$  in air, *American Journal of Science* 257 (4) (1959) 297–315. doi:10.2475/ajs.257.4.297.
- [24] J. A. Duffy, A review of optical basicity and its applications to oxidic systems, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (16) (1993) 3961–3970. doi:10.1016/0016-7037(93)90346-X.
- [25] P. Rumori, B. Deroide, N. Abidi, H. El Mkami, J. V. Zanchetta,  $\text{Mn}^{2+}$  electron paramagnetic resonance study of a sodium borosilicate glass prepared by the sol-gel method, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (6–7) (1998) 959–967. doi:10.1016/S0022-3697(98)00003-1.
- [26] R. T. Downs, M. Hall-Wallace, The American Mineralogist crystal structure database, *American Mineralogist* 88 (1) (2003) 247–250.

- [27] A. Kajinami, T. Kotake, S. Deki, S. Kohara, The structural analysis of manganese borate glass by high-energy x-ray diffraction measurement, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 199 (2003) 34–37. doi:10.1016/S0168-583X(02)01399-X.
- [28] L. van Wüllen, G. Schwering,  $^{11}\text{B}$ -MQMAS and  $^{29}\text{Si}$ - $^{11}\text{B}$  double-resonance NMR studies on the structure of binary  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  glasses, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 21 (3–4) (2002) 134–144. doi:10.1006/snmr.2002.0054.
- [29] P. Kupracz, A. Lenarcia, M. Łapiński, M. Przeźniak-Welenc, N. Wójcik, R. Barczyński, Polaron hopping conduction in manganese borosilicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 458 (2017) 15–21. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.008.
- [30] P. Kupracz, N. A. Szreder, M. Gazda, J. Karczewski, R. J. Barczyński, Phase Separation and Electrical Properties of Manganese Borosilicate Glasses, *Procedia Engineering* 98 (2014) 71–77. doi:10.1016/j.proeng.2014.12.490.
- [31] K. Rao, *Structural Chemistry of Glasses*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 2002. doi:10.1016/B978-0-08-043958-7.50035-2.
- [32] D. Weaire, M. F. Thorpe, Electronic Properties of an Amorphous Solid. I. A Simple Tight-Binding Theory, *Physical Review B* 4 (8) (1971) 2508–2520. doi:10.1103/PhysRevB.4.2508.
- [33] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press, London, 1983.
- [34] H. E. Taylor, The dielectric relaxation spectrum of glass, *Transactions of the Faraday Society* 52 (1956) 873. doi:10.1039/tf9565200873.
- [35] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy theory, experiment and Applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2005.
- [36] M. H. Pramanik, P. Butcher, I. Cox, The d.c. conductivity of chalcogenide films due to the correlated barrier hopping mechanism, *Philosophical Magazine Part B* 47 (4) (1983) 437–443. doi:10.1080/13642812.1983.10590680.
- [37] G. E. Pike, ac Conductivity of Scandium Oxide and a New Hopping Model for Conductivity, *Physical Review B* 6 (4) (1972) 1572–1580. doi:10.1103/PhysRevB.6.1572.
- [38] A. S. Kalbarczyk, J. Kalabinski, J. L. Nowinski, W. Ślubowska, M. Wasiucionek, J. E. Garbarczyk, Properties of  $15\text{Ag}_2\text{O}$ - $70\text{V}_2\text{O}_5$ - $15\text{P}_2\text{O}_5$  glass prepared by melt quenching, twin rollers and mechanosynthesis method, *Solid State Ionics* 271 (2015) 10–14. doi:10.1016/j.ssi.2014.11.013.
- [39] L. D. Landau, Über die bewegung der elektronen im kristallgitter, *Phys. Z* 3 (1933) 644–645.
- [40] J. Schnakenberg, Polaronic Impurity Hopping Conduction, *physica status solidi (b)* 28 (2) (1968) 623–633. doi:10.1002/pssb.19680280220.
- [41] A. Long, Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors, *Advances in Physics* 31 (5) (1982) 553–637. doi:10.1080/00018738200101418.
- [42] A. Hunt, M. Pollak, A theory for the width of the Coulomb gap, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 18 (27) (1985) 5325–5334. doi:10.1088/0022-3719/18/27/018.

- [43] A. Hunt, Frequency-dependent conductivity in glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2 (46) (1990) 9055–9063. doi:10.1088/0953-8984/2/46/006.
- [44] A. Hunt, A new percolation theory for many-electron excitations at low temperatures, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 20 (10) (1987) 1469–1482. doi:10.1088/0022-3719/20/10/016.
- [45] L. Murawski, R. Barczyński, Electronic and ionic relaxations in oxide glasses, *Solid State Ionics* 176 (25–28) (2005) 2145 – 2151. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.027.
- [46] S. Sindhu, S. Sanghi, A. Agarwal, V. Seth, N. Kishore, Structural, optical, physical and electrical properties of  $V_2O_5$ -SrO- $B_2O_3$  glasses, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.* 64 (1) (2006) 196 – 204. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2005.06.039.
- [47] F. Kremer, A. Schönhal (Eds.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [48] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy theory, experiment and Applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2005.
- [49] A. Chełkowski, *Fizyka Dielektryków*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1979.
- [50] F. Medina, *Dysertacja doktorska: IMPEDANCE SPECTROSCOPY STUDIES OF SILICA-TITANIA GLASSES AND GLASS-CERAMICS*, The Pennsylvania State University, USA, 2009.
- [51] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, *Polymer* 8 (1967) 161–210. doi:10.1016/0032-3861(67)90021-3.
- [52] S. Khasa, V. Seth, A. Agarwal, R. Murali Krishna, S. Gupta, P. Chand, Effect of nickel ions on electron paramagnetic resonance, DC conductivity and thermal behavior in vanadyl doped  $NiO-Li_2O-B_2O_3$  glasses, *Materials Chemistry and Physics* 72 (3) (2001) 366–373. doi:10.1016/S0254-0584(01)00317-0.
- [53] K. S. Cole, R. H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *The Journal of Chemical Physics* 9 (4) (1941) 341. doi:10.1063/1.1750906.
- [54] G. Williams, D. C. Watts, Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function, *Transactions of the Faraday Society* 66 (1970) 80. doi:10.1039/tf9706600080.
- [55] M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, "Conduction-Free" Dielectric Loss  $de/d\ln f$  - a Powerful Tool for the Analysis of Strong (Ion) Conducting Materials, *Dielectrics Newsletter* 14 (2000) 1–3.
- [56] W. Bragg, W. Bragg, The reflection of x-rays by crystals, *Proc R. Soc. Lond. A.* 88 (605) (1913) 428–438. doi:10.1098/rspa.1913.0040.
- [57] 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:10.1002/pssb.2221040117.

- [58] L. A. Dobrzański, E. Hajduczej, *Metody badań metali i stopów: mikroskopia świetlna i elektronowa*, Wydaw. Nauk.-Techn., Warszawa, 1987.
- [59] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Special Topics in Electron Beam X-Ray Microanalysis*, Springer US, Boston, MA, 2003.
- [60] K. N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, K. Park, Basic Mechanisms of Photoluminescence, in: *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, Vol. 174, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 41–59. doi:10.1007/978-3-642-34312-4\_2.
- [61] M. E. Brown, P. K. Gallagher, Introduction to Recent Advances, Techniques and Applications of Thermal Analysis and Calorimetry, in: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 5, Elsevier, 2008, pp. 1–12. doi:10.1016/S1573-4374(08)80004-0.
- [62] R. J. Charles, F. E. Wagstaff, Metastable Immiscibility in the  $B_2O_3$ - $SiO_2$  System, *Journal of the American Ceramic Society* 51 (1) (1968) 16–20. doi:10.1111/j.1151-2916.1968.tb11820.x.
- [63] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, The highscore suite, *Powder Diffraction* 29 (2014) s13–s18, supplement S2. doi:10.1017/S0885715614000840.
- [64] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson, R. S. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (7) (2011) 2717–2730. doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [65] J. H. Nobbs, Kubelka-Munk Theory and the Prediction of Reflectance, *Review of Progress in Coloration and Related Topics* 15 (1) (2008) 66–75. doi:10.1111/j.1478-4408.1985.tb03737.x.
- [66] D. Ehrt, Structure, properties and applications of borate glasses, *European Journal of Glass Science and Technology Part a Glass Technology* 41 (6) (2000) 182–185.
- [67] D. Möncke, D. Ehrt, C.-P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos, A. G. Kalampounias, Thermal history of a low alkali borosilicate glass probed by infrared and Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Glasses-A* 47 (5) (2006) 133–137.
- [68] A. Terczyńska-Madej, K. Cholewa-Kowalska, M. Łaczka, Coordination and valence state of transition metal ions in alkali-borate glasses, *Opt. Mater.* 33 (12) (2011) 1984–1988. doi:10.1016/j.optmat.2011.03.046.
- [69] A. Paul, A. Youssefi, Alkaline durability of some silicate glasses containing CaO, FeO and MnO, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 97–107.
- [70] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* 32 (5) (1976) 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [71] QuantumWise (2017) oprogramowanie: Virtual nanolab version 2016.3, dostęp online: 2017-03-1.  
URL <http://www.quantumwise.com>

- [72] K. Momma, F. Izumi, *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography* 44 (6) (2011) 1272–1276. doi:10.1107/S0021889811038970.
- [73] C. Schick, D. Lexa, L. Leibowitz, Differential Scanning Calorimetry and Differential Thermal Analysis, in: E. N. Kaufmann (Ed.), *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012, pp. 1 – 13. doi:10.1002/0471266965.com030.pub2.
- [74] S. Grandi, C. Tomasi, V. Cassinelli, L. Cucca, A. Profumo, P. Mustarelli, C. Balduini, SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogels: The problem of boron leaching, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (14) (2012) 1631–1637. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.04.025.
- [75] A. V. Shchukarev, D. V. Korolkov, XPS Study of group IA carbonates, *Cent. Eur. J. Chem.* 2 (2) (2004) 347–362. doi:10.2478/BF02475578.
- [76] R. K. Brow, An XPS study of oxygen bonding in zinc phosphate and zinc borophosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. 194 (3) (1996) 267–273. doi:10.1016/0022-3093(95)00500-5.
- [77] D. A. Shirley, High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Physical Review B* 5 (12) (1972) 4709–4714. doi:10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [78] A. Winterstein-Beckmann, D. Möncke, D. Palles, E. I. Kamitsos, L. Wondraczek, Structure–property correlations in highly modified Sr, Mn-borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. 376 (2013) 165–174. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.029.
- [79] M. Akhyar Farrukh (Ed.), *Advanced Aspects of Spectroscopy*, InTech, Rijeka, Chorwacja, 2012.
- [80] D. Möncke, D. Ehrt, E. I. Kamitsos, Spectroscopy study of manganese-containing borate and borosilicate glasses: cluster formation and phase separation, *Phys. Chem. Glasses-B* 54 (1) (2013) 42–51.
- [81] A. Terczyńska-Madej, K. Cholewa-Kowalska, M. Łączka, The effect of silicate network modifiers on colour and electron spectra of transition metal ions, *Opt. Mater.* 32 (11) (2010) 1456–1462. doi:10.1016/j.optmat.2010.05.024.
- [82] D. M. Sherman, The electronic structures of manganese oxide minerals, *American Mineralogist* 69 (7-8) (1984) 788–799.
- [83] Y. H. Wong, D. Thomas, R. L. Thomas, P. S. Danielson, Optical studies of MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses, *J. Appl. Phys.* 49 (3) (1978) 1640–1641. doi:10.1063/1.324877.
- [84] J. van Elp, R. H. Potze, H. Eskes, R. Berger, G. A. Sawatzky, Electronic structure of MnO, *Physical Review B* 44 (4) (1991) 1530–1537. doi:10.1103/PhysRevB.44.1530.
- [85] Baza Danych online: Materials Project version 2.0.0, dostęp online: 2017-08-19. URL <http://www.materialsproject.org>
- [86] C. Fontana, *Struttura dell'ossido manganoso*, Golden Book of Phase Transitions, Wrocław 1 (2002) 1–123.



- [87] G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, I. Brown, The inorganic crystal structure data base, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 23 (2) (1983) 66–69. doi:10.1021/ci00038a003.
- [88] F. Karlsruhe, Inorganic Crystal Structure Database, dostęp online: 2017-06-21. URL <http://icsd.fiz-karlsruhe.de>
- [89] Q. Javed, F. P. Wang, M. Y. Rafique, A. M. Toufiq, Q. S. Li, H. Mahmood, W. Khan, Diameter-controlled synthesis of  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanorods and nanowires with enhanced surface morphology and optical properties, *Nanotechnology* 23 (41) (2012) 415603. doi:10.1088/0957-4484/23/41/415603.
- [90] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Stat. Sol. (b)* 15 (2) (1966) 627–637. doi:10.1002/pssb.19660150224.
- [91] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S.-H. Kim, T. Yoko, Structure and Nonlinear Optical Properties of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  Binary Glasses, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 104 (1215) (1996) 1008–1014. doi:10.2109/jcersj.104.1008.
- [92] E. Vella, F. Messina, M. Cannas, R. Boscaino, Unraveling exciton dynamics in amorphous silicon dioxide: Interpretation of the optical features from 8 to 11 eV, *Physical Review B* 83 (17). doi:10.1103/PhysRevB.83.174201.
- [93] C. M. MacRae, N. C. Wilson, Luminescence Database I: Minerals and Materials, *Microscopy and Microanalysis* 14 (02) (2008) 184–204. doi:10.1017/S143192760808029X.
- [94] A. S. Marfunin (Ed.), *Methods and Instrumentations: Results and Recent Developments*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995. doi:10.1007/978-3-642-78526-9.
- [95] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, P. Blank, G. Boulon, Laser-induced time-resolved luminescence of minerals, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 54 (13) (1998) 2163–2175. doi:10.1016/S1386-1425(98)00134-6.
- [96] A. Hunt, Transport in ionic conducting glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter* 3 (40) (1991) 7831–7842. doi:10.1088/0953-8984/3/40/004.
- [97] A. Hunt, Universal scaling of the dielectric relaxation in dipole liquids and glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter* 6 (39) (1994) 8087–8102. doi:10.1088/0953-8984/6/39/027.
- [98] N. Szreder, P. Kupracz, M. Przeźniak-Welenc, J. Karczewski, M. Gazda, K. Siuzdak, R. Barczyński, Electronic and ionic relaxations in strontium-borate glass and glass-ceramics containing bismuth and vanadium oxides, *Solid State Ionics* 282 (2015) 37–48. doi:10.1016/j.ssi.2015.09.021.
- [99] E. Mansour, G. El-Damrawi, Electrical properties and FTIR spectra of  $\text{ZnO-PbO-P}_2\text{O}_5$  glasses, *Physica B* 405 (8) (2010) 2137 – 2143. doi:10.1016/j.physb.2010.01.121.
- [100] B. Dutta, N. A. Fahmy, I. L. Pegg, Effect of mixing transition ions in glasses. II. the  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}$  system, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (30–32) (2005) 2552–2561. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2005.06.044.

- [101] P. Franke, D. Neuschütz, Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), Au-B (Gold - Boron), in: P. Franke, D. Neuschütz (Eds.), Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1, Vol. 19B5, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007, pp. 1–3. doi:10.1007/978-3-540-45280-5.
- [102] T. B. Massalski, H. Okamoto, The Au-Mn (Gold-Manganese) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 6 (5) (1985) 454–467. doi:10.1007/BF02869510.
- [103] H. Okamoto, T. B. Massalski, The Au-Si (Gold-Silicon) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 4 (2) (1983) 190–198. doi:10.1007/BF02884878.
- [104] D. Silversmith, D. Rathman, R. Mountain, Oxide barriers to the formation of refractory silicides, Thin Solid Films 93 (3-4) (1982) 413–419. doi:10.1016/0040-6090(82)90147-X.
- [105] A. Evans, B. Dalgleish, The fracture resistance of metal-ceramic interfaces, Acta Metallurgica et Materialia 40 (1992) S295–S306. doi:10.1016/0956-7151(92)90289-Q.
- [106] F. Ernst, Metal-oxide interfaces, Materials Science and Engineering: R: Reports 14 (3) (1995) 97–156. doi:10.1016/0927-796X(95)80001-8.
- [107] M. W. Chase, National Institute of Standards and Technology (U.S.), NIST-JANAF thermochemical tables, American Chemical Society ; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, Washington, D.C.; Woodbury, N.Y., 1998.
- [108] L. Murawski, Właściwości elektryczne szkielek  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{MnO-B}_2\text{O}_3$ , wyniki niepublikowane (2016).
- [109] T. Holstein, Studies of polaron motion: Part I. the molecular-crystal model, Ann. Phys. 8 (3) (1959) 325–342. doi:10.1016/0003-4916(59)90002-8.
- [110] R. A. Nyquist, R. O. Kagel, Infrared Spectra of Inorganic Compounds ( $3800\text{--}45\text{cm}^{-1}$ ), Academic Press, Cambridge, USA, 1971.
- [111] S. Elliott, A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors, Adv. Phys. 36 (2) (1987) 135–217. doi:10.1080/00018738700101971.
- [112] J. Livage, Small Polarons in Transition Metal Oxide Glasses, in: A. F. Wright, J. Dupuy (Eds.), Glass - Current Issues, Springer Netherlands, Dordrecht, 1985, pp. 408–418. doi:10.1007/978-94-009-5107-5\_34.
- [113] J. Bullo, P. Cordier, O. Gallais, M. Gauthier, J. Livage, Experimental determination of the disorder energy in amorphous  $\text{V}_2\text{O}_5$  layers deposited from gels, Physica Status Solidi (a) 68 (2) (1981) 357–361. doi:10.1002/pssa.2210680204.
- [114] L. P. Boesch, C. T. Moynihan, Effect of thermal history on conductivity and electrical relaxation in alkali silicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 17 (1) (1975) 44–60. doi:10.1016/0022-3093(75)90112-X.
- [115] N. F. Mott, Conduction in non-crystalline materials: III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands, Philosophical Magazine 19 (160) (1969) 835–852. doi:10.1080/14786436908216338.



- [116] D. Herrmann-Ronzaud, A. Pavlovic, A. Waintal, Critical and elastic behaviour of paramagnetic manganese oxide, *Physica B+C* 86-88 (1977) 570–571. doi:10.1016/0378-4363(77)90599-X.
- [117] O. Anderson, The debye temperature of vitreous silica, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 12 (1) (1959) 41–52. doi:10.1016/0022-3697(59)90250-1.
- [118] Y. B. Saddeek, Structural analysis of alkali borate glasses, *Physica B Condensed Matter* 344 (1-4) (2004) 163–175. doi:10.1016/j.physb.2003.09.254.
- [119] IFA - Databases on hazardous substance (GESTIS): GESTIS database on hazardous substances, dostęp online: 2016-07-11.  
URL <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index-2.jsp>
- [120] I. Petousis, D. Mrdjenovich, E. Ballouz, M. Liu, D. Winston, W. Chen, T. Graf, T. D. Schladt, K. A. Persson, F. B. Prinz, High-throughput screening of inorganic compounds for the discovery of novel dielectric and optical materials, *Scientific Data* 4 (2017) 160134. doi:10.1038/sdata.2016.134.
- [121] P. Kupracz, A. Lenarciak, J. Karczewki, N. Szreder, R. Barczyński, Influence of preparation on the microstructure of manganese borosilicate glasses after acid treatment, 3rd International research and practice conference nanotechnology and nanomaterials, Lwów (2015).
- [122] J. I. Pankove, Optical processes in semiconductors, Prentice\_Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1971.
- [123] A. M. Glass, K. Nassau, Lithium ion conduction in rapidly quenched  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$  glasses, *Journal of Applied Physics* 51 (7) (1980) 3756–3761. doi:10.1063/1.328164.