



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

**Wydział Fizyki Technicznej i
Matematyki Stosowanej**

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

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

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

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

Promotor:

podpis

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

Gdańsk 2016

Wprowadzenie

Nanokompozyty – ceramiki ferroelektrycznej umieszczonej w matrycy szklanej, dzięki swoim interesującym właściwościom znajdują zastosowanie w wielu urządzeniach i elementach elektronicznych. Jednym z ciekawych ferroelektryków jest ceramika $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$, która wykazuje wysokie przewodnictwo jonowe i przenikalność dielektryczną oraz nieliniowe właściwości optyczne. Przykładem szkła, o strukturze umożliwiającej rozmieszczenie wewnątrz nanokrystalłów ferroelektryka jest szkło boranowo-strontowe, charakteryzujące się niską temperaturą topnienia. Najbardziej popularną metodą wytwarzania takich materiałów jest wytop szkła, a następnie jego częściowa krystalizacja. Struktura i właściwości dielektryczne takich szkło-ceramik powinny mocno zależeć od zawartości ceramiki, metody wytwarzania oraz parametrów procesu krystalizacji. Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są materiały kompozytowe: szkła boranowo-strontowe zawierające rozproszone granule $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$.

Materiały i techniki badawcze

Tradycyjną metodą wytopu wytworzono serię próbek szklanych o składach $x\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}-(100-x)\text{SrB}_4\text{O}_7$ i $x(\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5)-(100-x)\text{SrB}_4\text{O}_7$. W celu ułatwienia porównania właściwości wytworzono także niedomieszkowane szkło boranowo-strontowe oraz ceramikę $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$. Przy użyciu metody analizy termicznej wykryto i zdefiniowano procesy egzo- i endotermiczne oraz temperatury przejścia szklistego. Wszystkie szklane próbki wygrzewano w temperaturze bliskiej przemiany egzotermicznej, w celu uzyskania szkło-ceramik. Za pomocą metod dyfrakcji rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej określono strukturę i topografię otrzymanych materiałów. Za pomocą spektroskopii impedancyjnej zbadano liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne wytworzonych materiałów, w szerokim zakresie częstotliwości oraz temperatury.

Podsumowanie badań

Wszystkie próbki wytworzone obiema metodami zawierające do 50% mol Bi_2O_3 , V_2O_5 lub $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ po wytopie były amorficzne. Kontrolowane wygrzewanie skutkowało pojawieniem się w badanych materiałach (nawet dla 5% mol) fazy krystalicznej $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$. Proces krystalizacji dla tej fazy zaczynał się w okolicach temperatury 680 K i był

obserwowany aż do temperatury 813 K. We wszystkich materiałach zaobserwowano drugą przemianę fazową $\beta \rightarrow \gamma$ wykrytą w okolicy 830 K. Zauważono, że średnia wielkość oraz ilość otrzymanych krystalitów zależą od zawartości użytych substratów Bi_2O_3 , V_2O_5 lub $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$, od metody wytworzenia materiału oraz od warunków procesu krystalizacji. Największą ilość fazy $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ o średniej wielkości krystalitów około 38 nm wykryto w szkło - ceramice $50\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}\text{-}50\text{SrB}_4\text{O}_7$. Skład ten był również granicznym, dla którego po wytopie otrzymano materiał amorficzny.

Na podstawie analizy właściwości elektrycznych, materiały podzielono na trzy grupy. Pierwszą grupę stanowiło niedomieszkowane szkło boranowo-strontowe i próbka zawierająca 5% mol tlenków Bi_2O_3 i V_2O_5 . Oba materiały wykazały podobne wartości przewodności i przenikalności dielektrycznej. Zaobserwowano w nich dwa procesy dyspersyjne dla zespolonej impedancji i przewodności. Szybszy proces powiązany z przewodzeniem jonów tlenu przez cały materiał, a wolniejszy – gromadzeniem się ładunku przestrzennego.

Do drugiej grupy przypisano szkła i szkło-ceramiki wytworzone obiema metodami (z wyjątkiem $50\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}\text{-}50\text{SrB}_4\text{O}_7$). Wszystkie te materiały, pomimo obecności fazy krystalicznej $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$, wykazywały właściwości elektryczne bardziej zbliżone do szkła boranowo-strontowego niż ceramiki $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$. Wbrew przewidywaniom, nie zaobserwowano w nich zachowania typowego dla ferroelektryków. Stwierdzono, że w tych materiałach, matryca szklana nawet po procesie krystalizacji wciąż może zawierać pewną część jonów bizmutu i wanadu, a ilość fazy krystalicznej jest za mała by jej właściwości ferroelektryczne stały się znaczące. Wszystkie parametry elektryczne w znaczący sposób zależą od metody wytwarzania, zawartości tlenków bizmutu i wanadu lub $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ oraz parametrów procesu krystalizacji. Szkło i szkło-ceramiki wykazały dwa lub trzy procesy dyspersyjne dla zespolonej impedancji, przewodności i przenikalności dielektrycznej. Uznano, że proces najszybszy może być związany z przewodzeniem ładunku przez nanokrystaliny $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$, proces w pośrednich częstotliwościach lub niskich z otaczającą krystalitami matrycę szkła lub gromadzeniem ładunku przestrzennego. Mechanizm procesu przewodzenia dla niskich temperatur może być mieszany elektronowo-jonowy, a w wyższych temperaturach hopping jonów tlenu zaczyna dominować.

Szkło-ceramika $50\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}\text{-}50\text{SrB}_4\text{O}_7$ jako jedyna wykazała bardzo podobne właściwości elektryczne do ferroelektryka $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$, dlatego te dwa materiały przypisano do ostatniej grupy. Zaobserwowano, że przedstawiały one znacząco wyższą przewodność i przenikalność dielektryczną od pozostałych materiałów. Dla parametrów elektrycznych oba materiały przedstawiały dwa lub trzy procesy dyspersyjne. Proces najszybszy przypisano do

przewodzenia ładunku przez krystaliny w ceramice lub nanokrystaliny $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ w szkło-ceramice, wywołany dużą koncentracją ruchliwych jonów. Proces w częstotliwościach pośrednich lub dyspersja w częstotliwościach niskich mogą być związane z granicami między krystalinami i fazą szklaną otaczającą nanokrystaliny w szkło-ceramice, wykazano, że w obu obszarach koncentracja ruchliwych jonów zbliża się do zera.

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

Tylko materiały z trzeciej grupy, czyli ceramika $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ i szkło-ceramika $50\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}-50\text{SrB}_4\text{O}_7$ wykazały znaczące efekty nieliniowe, które potwierdziły ich właściwości ferroelektryczne. Zaobserwowane nieliniowości powiązano z przejściami fazowymi. Stwierdzono, że efekty nieliniowe są największe dla niskich częstotliwości i przykładanego napięcia przemiennego pomiędzy 1–2 V_{rms} . Na podstawie analizy przenikalności dielektrycznej trzeciego rzędu zdefiniowano ciągły charakter przejścia para- – ferroelektrycznego dla ceramiki $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$. Wykazano, że pomimo umieszczenia ferroelektryka w matrycy szklanej jego nieliniowości pozostały znaczące. W pracy określono również wpływ efektów nieliniowych na liniowe właściwości elektryczne oraz zasugerowano konieczność uwzględniania nieliniowości podczas analizy impedancji. Wyniki takich badań publikowane są po raz pierwszy w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Dorobek naukowy autora (opublikowane pod nazwiskiem panieńskim)

Artykuły opublikowane w czasopismach z listy Journal Citation Report:

- **N.A. Szreder**, P. Kupracz, M. Przeźniak-Welenc, J. Karczewski, M. Gazda, K. Siuzdak, R.J. Barczyński: *Electronic and ionic relaxations in strontium–borate glass and glass-ceramics containing bismuth and vanadium oxides*. *Solid State Ionics* 282 (2015) 37–48.
- **N.A. Szreder**, P. Kupracz, M. Przeźniak-Welenc, J. Karczewski, M. Gazda, R. J. Barczyński: *Nonlinear and linear impedance of bismuth vanadate ceramics and its relation to structural properties*. *Solid State Ionics* 271 (2015) 86–90.
- **N.A. Szreder**, P. Kosiorek, K. Kasiak, J. Karczewski, M. Gazda, R.J. Barczyński: *Nanostructure and dielectric behavior of vanadate glasses containing BaTiO₃*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 401 (2014) 202-206.
- **N.A. Szreder**, R.J. Barczyński, J. Karczewski, M. Gazda: *Electrical properties and structure of lead-borate glass containing iron ions*. *Solid State Ionics* 262 (2014) 837-840.
- R.J. Barczyński, **N.A. Szreder**, J. Karczewski, M. Gazda: *Electronic conductivity in the SiO₂-PbO-Fe₂O₃*. *Solid State Ionics* 262 (2014) 801-805.
- 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.
- M. Przeźniak-Welenc, **N. A. Szreder**, A. Winiarski, M. Łapiński, B. Kościelska, R. J. Barczyński, M. Gazda, W. Sadowski: *Electrical conductivity and relaxation processes in V₂O₅ nanorods prepared by sol–gel method*. *Physica Status Solidi B*, 252 (2015) 2111-2116.
- B. Bochentyn, A. Warych, **N.A. Szreder**, A. Mielewczyk-Gryń, J. Karczewski, M. Przeźniak-Welenc, M. Gazda, B. Kusz: *Characterization of structural, thermal and mechanical properties of bismuth silicate glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 439 (2016) 51-56.
- M.J. Winiarski, **N.A. Szreder**, R.J. Barczyński, T. Klimczuk: *Synthesis, single crystal growth and properties of Sr₅Pb₃ZnO₁₂*. *Journal of Alloys and Compounds* 617 (2014) 63-68.

Inne publikacje recenzowane :

- **Szreder N.A.**, Lenarciak A., J. Karczewski, M. Gazda, R. J. Barczyński: *Impedance studies of phosphate-iron glasses containing niobium and titanium*. Procedia Engineering 98 (2014) 56-61 ISSFIT 11.
- **N. A. Szreder**, P. Kosiorek, J. Karczewski, M. Gazda, R. J. Barczyński: *Microstructure and dielectric properties of barium-vanadate glasses*. Procedia Engineering 98 (2014) 62-70 ISSFIT 11.
- 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 ISSFIT 11.
- **Szreder N.A.**: *Właściwości elektryczne szkło-ceramiki zawierającej ferroelektryczną fazę BiV*. Nowe trendy w naukach inżynierskich 4, Tom I, 121-127, CREATIVETIME, Kraków 2013, ISBN 978-83-63058-30-2.
- **Szreder N.A.**: *Struktura szkło-ceramiki zawierającej ferroelektryczną fazę BiV*. Nowe trendy w naukach inżynierskich 3, Tom III, 182-188, CREATIVETIME, Kraków 2012, ISBN 978-83-63058-24-1.
- **Szreder N.A.**: *Badanie przewodnictwa w szklach boranowych zawierających jony metalu przejściowego*. Młodzi naukowcy dla polskiej nauki Część X, Nauki inżynierskie Tom I., 115-120, CREATIVETIME, Kraków 2013, ISBN 978-83-63058-27-2.
- **Szreder N.A.**: *Właściwości elektryczne szkieł tlenkowych zawierających Fe₂O₃*. Młodzi naukowcy dla polskiej nauki Część VII, Nauki inżynierskie Tom IV, 176-181, CREATIVETIME, Kraków 2012, ISBN 978-83-63058-21-0.