

**SYNTEZA I BADANIA
WŁAŚCIWOŚCI CERAMIKI
 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$**

Małgorzata Adamczyk-Habrajska

**SYNTEZA I BADANIA
WŁAŚCIWOŚCI CERAMIKI
 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$**



Uniwersytet Śląski



Wydawnictwo Gnome

Katowice 2012

Wstęp	9
I. Analiza stanu wiedzy z zakresu tematu pracy	11
I.1. Materiały o strukturze perowskitu i perowskitu warstwowego	11
I.2 Charakterystyka związku $BaBi_2Nb_2O_9$	15
II. Techniki pomiarowe	20
II.1. Badania mikrostruktury i mikroanaliza rentgenowska	20
II.2. Badania struktury krystalicznej metodą dyfrakcji rentgenowskiej	20
II.3 Badania dielektryczne i spektroskopia impedancyjna	21
II.4 Badania prądów termicznie stymulowanej depolaryzacji	23
II.5 Badania lokalnego przewodnictwa metodą LC-AFM	23
II.6 Badania lokalnego piezoodkształcenia przy użyciu mikroskopu sił atomowych (PFM)	24
II.7 Badania mechaniczne w temperaturze pokojowej	25
II.8 Badania temperaturowych zmian tarcia wewnętrznego	27
II.9 Badania struktury elektronowej metodą spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich	28
III. Technologia otrzymywania ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$	30
III.1 Metoda swobodnego spiekania tlenków i węglanów	30
III.1.1 Ceramika $BaBi_2Nb_2O_9$ spiekana przez ustalony czas w zmiennej temperaturze	31
III.1.2 Ceramika $BaBi_2Nb_2O_9$ spiekana w ustalonej temperaturze	42
III.2 Prasowanie na gorąco	46
III.3 Metoda żolowo-żelowa	50
IV. Właściwości ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$	57
IV.1 Zmiany struktury krystalicznej ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$	57
IV.2 Mechaniczne właściwości próbki $BaBi_2Nb_2O_9$	60
IV.2.1 Mechaniczne właściwości próbki $BaBi_2Nb_2O_9$ w temperaturze pokojowej	60
IV.2.2 Temperaturowa zależność modułu Younga	62
IV.3 Badania lokalnego piezoodkształcenia przy użyciu mikroskopu sił atomowych (PFM)	64
IV.4 Właściwości elektryczne ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$	65
IV.4.1 Elektryczne układy zastępcze mikrostruktury ciał stałych	65
IV.4.1.1 Warstwowy model Maxwella	65

Spis treści	6
IV.4.1.2 Warstwowy model cegieł	67
III.4.1.3 Model ścieżki szybkiego przewodzenia	68
IV.4.2 Spektroskopia impedancyjna ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉	69
V. Wpływ ciśnienia jednoosiowego na właściwości relaksorowe ceramiki BaBi₂Nb₂O₉	76
VI. Wpływ wygrzewania na wybrane właściwości fizyczne ceramiki BaBi₂Nb₂O₉	83
VI.1 Efekty związane z dotlenianiem próbki w atmosferze powietrza	84
VI.2 Efekty związane z defektowaniem ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ w wysokiej próżni	88
VII. Wpływ domieszkowania na właściwości ceramiki BaBi₂Nb₂O₉	102
VII.1 Wpływ domieszki wanadu na właściwości mechaniczne ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉	103
VII.2 Właściwości dielektryczne ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ modyfikowanej wanadem	108
VII.3 Analiza częstotliwościowej zależności odpowiedzi elektrycznej ceramiki BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ domieszkowanej wanadem	112
VIII. Potencjalne możliwości aplikacyjne ceramiki BaBi₂Nb₂O₉	117
IX. Wnioski końcowe	118
Literatura	121
Summary	125
Peziome	126

Pragnę podziękować moim Rodzicom i Mężowi za wsparcie i wiarę we mnie.

Praca ta nie powstałaby bez przyjaźni i pomocy wielu osób: prof. U.Ś dr. hab. inż. DIONIZEGO CZEKAJA, dr. hab. ANDRZEJA MOLAŁA, dr. AGATY LISIŃSKIEJ-CZEKAJ, dr. MARIANA PAWEŁCZYKA, dr. inż. LUCJANA KOZIELSKIEGO, dr. MICHAŁA PILCHA, dr. KATARZYNY OSIŃSKIEJ, dr. KATARZYNY PYTLAKOWSKIEJ, dr. RADOŚŁAWA ZACHARIASZA, dr. LIDII SZYMCZAK-MAZUR, mgr. inż. ANDRZEJA SOSZYŃSKIEGO, mgr. JANUSZA KOPERSKIEGO, mgr. inż. MICHAŁA GÓRNEGO – serdecznie Państwu dziękuję.

Chciałabym również podziękować Panu prof. dr. hab. KRYSZTOFOWI ROLEDEROWI (Dyrektorowi Instytutu Fizyki, Kierownikowi Zakładu Fizyki Ferroelektryków) za pomoc, jaką mi okazał w trudnym chwilał mojego życia zawodowego.

Dziękuję Panu prof. dr. hab. ZBIGNIEWOWI UJMIE za udostępnienie skaningowego mikroskopu elektronowego, stanowiska do pomiaru temperaturowych i częstotliwościowych zmian przenikalności elektrycznej oraz aparatury do badań prądów termicznie stymulowanej depolaryzacji.

Pragnę nadmienić, że w technologii ceramiki BaBi₂Nb₂O₉ domieszkowanej wanadem pomocy technicznej udzieliła mi mgr. IRENA GRUSZKA.

Praca naukowa była częściowo finansowana ze środków na naukę w latach 2010–2013 przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego jako projekt badawczy nr N N507 504338, którego jestem kierownikiem.

Małgorzata Adamczyk-Habrajska

W okresie około sześćdziesięciu lat od odkrycia przez Aurivilliusa tzw. perowskitów warstwowych zainteresowanie tymi materiałami przechodziło różne fazy: od prawie całkowitego zapomnienia do ponownego „odkrycia” w latach 90. ubiegłego stulecia. Większość prac skupiała się na właściwościach sztandarowych przedstawicieli tej grupy związków: ceramice $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ i $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. Przyczyną takiego stanu rzeczy było ich potencjalne wykorzystanie w tzw. dynamicznych pamięciach ulotnych (DRAM-Dynamic Random Access Memory). Głównymi zaletami tego typu materiałów, obok braku toksycznych składników, są małe straty dielektryczne w temperaturze pokojowej, stosunkowo małe (w porównaniu z roztworami $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x$) pole koercji, a także duża odporność na efekty zmęczenia.

W każdej grupie materiałów są związki, które stają się atrakcyjne dla badaczy dopiero wiele lat po ich odkryciu. W przypadku podwójnych tlenków ABO_3 o strukturze klasycznego perowskitu takim materiałem był niobian srebra AgNbO_3 i tantal an srebra AgTaO_3 . W grupie materiałów o strukturze Aurivilliusa na takie miano zasługuje związek $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. W momencie rozpoczęcia przez autorkę badań nad tym materiałem istniało tylko kilka prac opisujących jego strukturę krystalograficzną i właściwości dielektryczne. Temat niniejszej pracy był więc odpowiedzią na niedostatki badań mechanicznych i elektrycznych, a także chęcią potwierdzenia istnienia sygnalizowanego przez wielu autorów problemu nieuporządkowania w podsieciach krystalicznych zawierających bar oraz bizmut.

Praca podzielona została na rozdziały, z których każdy stanowi pewną zamkniętą całość. W kolejnych rozdziałach zaprezentowane zostanie szerokie spektrum wyników dotyczących zarówno mikrostruktury, właściwości dielektrycznych, mechanicznych, jak i elektrycznych. Badania przeprowadzono przy użyciu specjalistycznej aparatury pomiarowej, a część z nich wykonano zarówno w makro- jak i nanoskali. Porównanie otrzymanych wyników jest niezwykle interesujące i dotychczas nie spotykane w literaturze przedmiotu. Jednak głównym celem pracy było określenie wpływu wspomnianego nieuporządkowania podsieciach krystalicznych na właściwości omawianego związku.

Summary

Compounds belonging to the group of materials with an Aurivillius-type structure are very interesting not only from the perspective of basic research, but also in terms of the possible applications. Although these materials have been discovered more than 60 years ago they still receive wide recognition and the unflagging scientific interest. Their properties are not yet fully investigated. In particular, this concerns $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. This compound has been investigated for several years, but hitherto the authors have focused mainly on the dielectric properties and crystal structure, suggesting a major role of disorder in the crystal lattice forming characteristics typical for ferroelectric relaxors. The author of this study first examined $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics in terms of its electrical and mechanical properties. These studies were carried out on both macro- and nano-scale using the most modern techniques. Comparison of obtained results is very interesting and has not been published in the scientific literature so far.

The second part of the study was to investigate the effect of disorder in crystalline sublattice of bismuth, barium and niobium on dielectric and electrical properties of $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. Changes in the degree of disorder in barium and bismuth sublattices were performed by annealing ceramics in the oxidizing atmosphere of air, as well as strongly reducing conditions in ultra high vacuum. On the other side, changes in niobium sublattice were a consequence of introduction of a homovalent dopant of vanadium. The obtained results, in particular concerning the intentionally defect-ed samples, confirm the possibility of incorporation of barium ions in place of bismuth ions resulting in a change of the crystal unit cell parameters and space charge distribution.

Соединения принадлежащие к группе материалов со структурой типа Ауривиллиуса являются очень интересными с точки зрения не только фундаментальных исследований и с точки зрения возможного практического использования. Несмотря на факт что фазы Ауривиллиуса открыты более чем 60 лет тому назад всё привлекают они большое научное внимание. Однако свойства фаз Ауривиллиуса не исследованы полностью. В частности свойства керамики $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ исследованы прежде всего в области её диэлектрического поведения и характеристики кристаллической структуры. Известные результаты предполагают большую роль неупорядоченности кристаллической решётки в образовании свойств типичных для сегнетоэлектрических релаксоров. В настоящей работе в первую очередь исследованы диэлектрические и механические свойства керамики $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Исследования были проведены как в масштабе макро так и нано с использованием современной измерительной техники. Сравнение полученных результатов является очень интересным и до сих пор не встречалось в научной печати.

На втором этапе исследований решено задачу влияния неупорядоченности в кристаллических подрешётках висмута, бария и ниобия на диэлектрические и электрические свойства керамики $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Изменение степени неупорядоченности в подрешётке бария и висмута создано путём нагрева как в окислительной атмосфере воздуха так и в сильно восстановительной атмосфере сверхвысокого вакуума. С другой стороны изменения в подрешётке ниобия образовались за счёт введения гомовалентной добавки ванадия. Полученные результаты в частности для образцов подвержённых образованию дефектов подтверждают возможность встраивания ионов бария в место ионов висмута и таким образом влияют на изменение параметров кристаллической решётки и распределения пространственного заряда.