

Jan Suchanicz

**Właściwości dielektryczne
i przemiany fazowe tytanianu
sodowo-bismutowego
 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$
i roztworów stałych
na jego bazie**



**Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej
Kraków 2004**

**Właściwości dielektryczne
i przemiany fazowe tytanianu
sodowo-bizmutowego
 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$
i roztworów stałych
na jego bazie**

**Akademia Pedagogiczna
im. Komisji Edukacji Narodowej
w Krakowie**

Prace Monograficzne nr 392

Jan Suchanicz

**Właściwości dielektryczne
i przemiany fazowe tytanianu
sodowo-bizmutowego
 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$
i roztworów stałych
na jego bazie**

**Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej
Kraków 2004**

Recenzenci

prof. dr hab. ZYGMUNT SUROWIAK

dr hab. WŁODZIMIERZ ZAPART

© Copyright by Jan Suchanicz & Wydawnictwo Naukowe AP,
Kraków 2004

redaktor Marta Łukaszczyk
projekt okładki Areta Fedak

ISSN 0239-6025

ISBN 83-7271-294-X

Redakcja/Dział Promocji
Wydawnictwo Naukowe AP
31-116 Kraków, ul. Studencka 5
tel./fax (012) 430-09-83
e-mail: wydawnictwo@ap.krakow.pl

Zapraszamy na stronę internetową:
<http://www.wydawnictwoap.pl>

łamanie druk i oprawa
Wydawnictwo Naukowe AP, zam. 55/04

Spis treści

Wstęp	7
1. Zagadnienia wprowadzające	9
1.1. Ferroelektryki i relaksory	9
1.2. Techniki eksperymentalne	11
2. Technologia otrzymywania materiałów o strukturze perowskitu	13
2.1. Zarys technologii	13
2.2. Otrzymywanie badanych materiałów	15
2.2.1. Polikryształy	15
2.2.2. Monokryształy	17
3. Właściwości tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	21
3.1. Zakres temperatur wysokich	21
3.1.1. Przemiany fazowe	21
3.1.2. Obszary polarne	25
3.1.3. Właściwości sprężyste	34
3.1.4. Struktura domenowa	37
3.2. Zakres temperatur niskich	41
3.2.1. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej	41
3.2.2. Temperaturowa zależność ciepła właściwego	44
3.2.3. Temperaturowa zależność przewodnictwa cieplnego	46
4. Wpływ nacisku osiowego na właściwości dielektryczne i ferroelektryczne $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	50
4.1. Monokryształy	50
4.2. Polikryształy	55
5. Właściwości tytanianu potasowo-bizmutowego $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	58
6. Właściwości roztworów stałych utworzonych na bazie NBT	62
6.1. Roztwory stałe NBT-BT	62
6.1.1. Właściwości dielektryczne	62
6.1.2. Właściwości strukturalne	66
6.1.3. Właściwości ferroelektryczne	69
6.1.4. Właściwości elektromechaniczne	72
6.1.5. Badania spektroskopowe	74
6.1.5.1. Badania ramanowskie	75
6.1.5.2. Badania w podczerwieni	78
6.2. Roztwory stałe NBT-PT	80
6.2.1. Właściwości dielektryczne, ferroelektryczne oraz elektrostrykcyjne	80

6.3. Roztwory stałe NBT-KBT	83
6.3.1. Właściwości dielektryczne	83
6.3.2. Właściwości ferroelektryczne	84
6.4. Roztwory stałe NBT-ST	85
6.4.1. Właściwości dielektryczne	86
6.4.2. Właściwości przestrajania polem elektrycznym	88
Podsumowanie i wnioski końcowe	90
Summary	95
Literatura	96
Spis tabel i rysunków	100

Wstęp

Złożone tlenki o strukturze perowskitu ABO_3 są w ostatnim dwudziestolecu przedmiotem zainteresowania wiodących laboratoriów badawczych i przemysłowych. Dzieje się tak ze względu na duże możliwości aplikacyjne tych materiałów. W zależności od tego, jakiego rodzaju kationy znajdują się w pozycjach A i B obserwuje się dużą różnorodność właściwości fizycznych (Lines i Glass, 1977; Smolenski i inni, 1985). W tej grupie możemy znaleźć materiały feroelektryczne i antyferroelektryczne, nadprzewodniki wysokotemperaturowe, materiały magnetyczne i inne. Skala zastosowań tych materiałów jest ogromna. Do najczęściej wykorzystywanych właściwości należą: piezoelektryczne, piroelektryczne, elektrooptyczne, magnetoelektryczne, akustooptyczne, katalityczne oraz elektrolityczne. Szybko zmieniająca się technika wymaga nie tylko nowych koncepcji aplikacyjnych, ale także ciągłej modyfikacji materiałów pracujących w urządzeniach już dobrze znanych. Niniejsza praca dotyczy materiałów feroelektrycznych, a w szczególności tych, które posiadają wyjątkowe właściwości piezoelektryczne, piroelektryczne oraz elektrostrykcyjne. W tej grupie materiałów powszechnie stosowanymi są roztwory stałe $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ (PZT) oraz ich modyfikacje różnymi domieszkami, głównie lantanem La (PLZT). Otrzymywanie ich jednak nastęrcza poważnych problemów technologicznych. Stosunkowo wysoka temperatura otrzymywania jest z jednej strony utrudnieniem technologicznym, z drugiej zaś jest przyczyną powstawania niestechiometrii. Ponadto, mimo wielu prób, nie udało się dotychczas otrzymać monokryształów wspomnianych materiałów o dostatecznie dużych rozmiarach umożliwiających ich zastosowanie. Jednak najważniejszy problem jest związany z obecnością ołowiu. Zarówno otrzymywanie materiałów zawierających ołów jak ich ewentualna późniejsza utylizacja stwarzają zagrożenie dla środowiska. W ostatnim czasie intensywnie badane są roztwory stałe relaksor-ferroelektryk, takie jak: $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$, $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$, $PbSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ - $PbTiO_3$, $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$. Są to materiały wykazujące najlepsze, znane dzisiaj właściwości piezoelektryczne i elektrostrykcyjne. Jednakże materiały te również zawierają ołów.

Często zdarza się, że materiał staje się przedmiotem intensywnych badań dopiero wiele lat po jego odkryciu. Takimi materiałami z grupy związków o strukturze perowskitu są materiały z tzw. strukturalnym nieporządkiem np. roztwory stałe $BaTiO_3$ - $BaSnO_3$ (Smolenski i Isupov, 1954), $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (Smolenski i inni, 1958 oraz 1960), $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (Smolenski i inni, 1960) i inne. Kryształy

ze strukturalnym nieporządkiem to takie kryształy, w których co najmniej w jednej z podsięci występuje statyczny lub dynamiczny nieporządek, chociaż periodyczność sieci krystalicznej pozostaje w przybliżeniu zachowana. Początkowo materiały te nie były intensywnie badane, gdyż uważano je za niedoskonałe czy wręcz wadliwe i nie rokowano im szerokiego zastosowania. Znacznie później okazało się jednak, że ich wyjątkowe właściwości fizyczne są pożądane w wielu urządzeniach technicznych.

Uwzględniając powyższe, autor monografii skoncentrował się na otrzymaniu materiałów wykazujących nieporządek strukturalny i jednocześnie przyjaznych dla środowiska tj. nie zawierających ołowiu. Obie te cechy posiada tytanian sodowo-bismutowy $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) oraz roztwory stałe utworzone na jego bazie.

Przedstawiona praca stanowi podsumowanie pewnego etapu badań autora nad otrzymywaniem oraz charakterystyką bezolowiowych materiałów o właściwościach piezoelektrycznych, piroelektrycznych i elektrostrykcyjnych. Zasadniczym celem prowadzonych badań było, po pierwsze, otrzymanie perowskitów tlenkowych na bazie NBT oraz analiza ich właściwości strukturalnych, dielektrycznych, piezoelektrycznych, piroelektrycznych i cieplnych. Po drugie, istotą pracy było określenie wpływu modyfikacji składu chemicznego na podstawowe właściwości NBT i stwierdzenie, które z tych modyfikacji stwarzają lepsze perspektywy aplikacyjne. W głównych zastosowaniach takich jak piezoelement czy aktuator, materiały ferroelektryczne są poddawane równoczesnemu działaniu pola elektrycznego i mechanicznego. Dlatego przeprowadzono także analizę właściwości badanych materiałów w funkcji zewnętrznego pola elektrycznego i nacisku osiowego.

Oprócz opisanych wyżej celów aplikacyjnych przeprowadzone badania pozwoliły lepiej zrozumieć zjawiska obserwowane w tych materiałach. Najważniejsze z nich to występowanie rozmytych przemian fazowych oraz pojawianie się fazy ferroelektrycznej o cechach relaksora.

Większość wyników badań prezentowanych w niniejszej rozprawie została opublikowana w czasopiśmie o zasięgu światowym.

1. Zagadnienia wprowadzające

1.1. Ferroelektryki i relaksory

W klasycznych materiałach ferroelektrycznych o strukturze perowskitu najczęściej występują strukturalne przemiany fazowe pierwszego rodzaju. W punkcie przemiany fazowej pierwszego rodzaju obserwuje się ostre maksimum przenikalności elektrycznej ϵ , a powyżej jest spełnione prawo Curie-Weissa: $\epsilon=C/(T-T_0)$, gdzie C – stała Curie-Weissa a T_0 – temperatura Curie-Weissa. Równocześnie $T_0 < T_C$, gdzie T_C jest temperaturą Curie. Polaryzacja spontaniczna P_S gwałtownie spada do zera w temperaturze T_C . Ponadto przemianie tej towarzyszy histereza temperaturowa. W niektórych materiałach o strukturze perowskitu obserwuje się odstępstwa od wyżej przedstawionego klasycznego zachowania $\epsilon(T)$ oraz $P_S(T)$. W miejsce ostrego maksimum przenikalności elektrycznej występuje maksimum rozmyte, a polaryzacja spontaniczna nie znika gwałtownie, lecz stopniowo maleje do zera w pewnym zakresie temperatur. Zależność $\epsilon(T)$ nie spełnia prawa Curie-Weissa. W tych materiałach również występuje histereza temperaturowa. Ferroelektryki o wymienionych właściwościach charakteryzują się rozmytą przemianą fazową (ang. *diffuse phase transition*). Przemiana ta występuje zazwyczaj w złożonych materiałach, w których krystalograficznie równoważne pozycje zajmowane są przez atomy różnych pierwiastków. Wskutek statystycznego rozkładu tych pierwiastków w strukturze, pojawia się stan pewnego nieuporządkowania prowadzący do lokalnego *złamania* symetrii translacyjnej. W konsekwencji wiele właściwości fizycznych materiału może nie wykazywać cech symetrii translacyjnej. W tej grupie materiałów, wyróżnia się pewną klasę charakteryzującą się tym, że temperatury w których występują maksima $\epsilon(T)$ oraz $\tan\delta(T)$ przesuwiają się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego. Równocześnie wartość przenikalności elektrycznej oraz stratności dielektrycznej odpowiadająca tym maksimumom oraz w zakresie temperatur poniżej maksimumów odpowiednio maleje i rośnie. Takie zachowania nazywane są zachowaniami relaksacyjnymi, a materiały, które je wykazują – relaksorami (ang. *re-*

laxor). Mimo występowania maksimum $\epsilon(T)$, będącego oznaką przemiany fazowej, nie obserwuje się cech charakterystycznych dla przemiany strukturalnej. Zarówno w zakresie temperatur poniżej temperatury T_m (tj. temperatury w której ϵ osiąga wartość maksymalną) jak i powyżej w strukturze materiału występują obszary polarne o symetrii niższej niż regularna i promieniu korelacji rzędu kilku nanometrów. Promień korelacji oraz dynamika tych obszarów silnie zależą od temperatury. W niektórych materiałach z tej grupy obniżanie temperatury prowadzi do pojawienia się dalekozasięgowej fazy ferroelektrycznej, w innych natomiast taki stan można osiągnąć przez przyłożenie silnego pola elektrycznego bądź naprężenia mechanicznego. Mówimy wtedy o *wymuszonej* przemianie fazowej. Ferroelektryki relaksacyjne charakteryzują się wyjątkowo atrakcyjnymi pod względem aplikacyjnym właściwościami dielektrycznymi, piroelektrycznymi, piezoelektrycznymi oraz elektrostrykcyjnymi. Najlepiej poznanym przedstawicielem ferroelektrycznych relaksatorów jest magnezo-niobian ołowiu $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

W ostatnim dziesięcioleciu przedmiotem intensywnych badań jest **tytanian sodowo-bizmutowy** $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT). Jednak uzyskane wyniki, a w szczególności ich interpretacje są często ze sobą sprzeczne. Rozbieżności dotyczą głównie liczby istniejących faz, ich uporządkowania elektrycznego oraz temperaturowych zakresów ich występowania. Wysokotemperaturowa faza NBT ma symetrię regularną, która w obszarze temperatur 813–793 K (540–520°C) przechodzi w tetragonalną. Poniżej temperatury ~ 533 K ($\sim 260^\circ\text{C}$) występuje symetria romboedryczna. Faza tetragonalna ma właściwości ferroelastyczne a faza romboedryczna ferroelektryczne. Znaczne kontrowersje są związane z zakresem temperatur pomiędzy fazami tetragonalną i romboedryczną. Rozmyte maksimum przenikalności elektrycznej ϵ występuje około temperatury $T_m = 593$ K (320°C), co sugeruje występowanie przemiany fazowej. Jednak wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej (Zvirgds i inni, 1982), rozpraszania ramanowskiego (Zhang i inni, 1986), dyfrakcji neutronów (Vakhrushev i inni, 1985) i struktury domenowej (Kruzina i inni, 1981), nie wykazują żadnej przemiany fazowej w okolicy tej temperatury. Sakata i Masuda (1974) sugerują antyferroelektryczny charakter kontrowersyjnego zakresu temperatur. Jednak wyniki większości opublikowanych prac przeczą tej hipotezie (Zvirgds i inni, 1982; Vakhrushev i inni, 1985; Vakhrushev i inni, 1989; Park i inni, 1994) i raczej wskazują na współistnienie w tym kontrowersyjnym zakresie temperatur faz o symetrii tetragonalnej i romboedrycznej. Za współistnieniem faz przemawia również hipoteza Vakhrusheva dotycząca obecności niestabilnych obszarów polarnych już w temperaturach znacznie przewyższających T_m , których promień korelacji rośnie wraz z obniżaniem temperatury (Vakhrushev i inni, 1985).

W tym samym roku co NBT został odkryty **tytanian potasowo-bizmutowy** $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT) z izowalentnym podstawieniem K^+ w miejsce Na^+ w NBT (Smolenski i inni, 1960). Podczas gdy na temat NBT można znaleźć w literaturze

kilkadziesiąt prac, to liczba prac dotyczących KBT sprowadza się do kilku. Związane to jest z trudnościami występującymi w procesie otrzymywania tego materiału. KBT jest znany jedynie w postaci polikrystalicznej. W zakresie wysokich temperatur KBT ma symetrię regularną. W procesie chłodzenia, w okolicy temperatury $T_m = 653 \text{ K}$ (380°C) występuje rozmyte maksimum ε i zachodzi strukturalna przemiana fazowa z fazy o symetrii regularnej do fazy o symetrii tetragonalnej (Emelianov i inni, 1987; Elkechai i inni, 1996). Według Gadzeeva i innych (1985), w temperaturze około 573 K (300°C) ma miejsce kolejna przemiana fazowa do fazy o właściwościach ferroelektrycznych. Według Ivanovej i innych (1962), przemiana ta ma miejsce w okolicy temperatury około 543 K (270°C). Rodzaj uporządkowania elektrycznego fazy przejściowej pomiędzy T_m a zakresem temperatur, w którym materiał ma właściwości ferroelektryczne nie został rozstrzygnięty. Część autorów sugeruje ferroelektryczny (Emelianov i inni, 1987), a inni antyferroelektryczny (Gadzeev i inni, 1985) charakter tej fazy.

1.2. Techniki eksperymentalne

Pomiary rentgenowskie przeprowadzono zarówno metodą dyfrakcji proszkowej jak i metodą dyfrakcji na monokryształach. Badania proszkowe wykonano na dyfraktometrze DRON 1.5 przy zastosowaniu promieniowania $\text{CuK}\alpha$. Natomiast badania na monokryształach wykonano przy użyciu czterokołowego dyfraktometru KM-4 (firmy KUMA) oraz dyfraktometru XRD 3000 TT (firmy SEIFERT).

Ocenę jakościową i analizę ilościową składu otrzymanych materiałów przeprowadzono przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego JXA-50A (firmy JEOL). Źródło wiązki elektronowej posiadało następujące parametry: napięcie przyspieszające od kilku do 50 kV , natężenie prądu od 10^{-1} do 10^{-6} A oraz średnicę wiązki kilka nanometrów.

Pomiary dielektryczne, piroelektryczne i piezoelektryczne wykonano dla płaskorównoległych wyciętych i szlifowanych próbek z naniesionymi elektrodami srebrnymi lub złotymi. Próbkę te umieszczano w termostatach pomiarowych zapewniających liniowe zmiany temperatury w szerokim zakresie oraz stabilizację temperatury z dokładnością do $\pm 0.1 \text{ K}$. Pomiary dielektryczne przeprowadzono przy użyciu przyrządu HP 4284A LCR w zakresie częstotliwości pola pomiarowego 20 Hz – 10 MHz oraz temperatury 303 – 823 K (30 – 550°C). Część pomiarów przeprowadzono na przyrządzie BM 595 RLC w zakresie częstotliwości 20 Hz – 20 kHz . Przed pomiarami próbki wygrzewano w temperaturze około 843 K (570°C) w czasie 0.5 h w celu wyeliminowania naprężeń wewnętrznych i przy-

elektrodowych. Pomiar piroelektryczny przeprowadzono metodą quasistatyczną w procesie grzania z prędkością 5–13K/min. Do badań tych używano próbek uprzednio spolaryzowanych stałym polem elektrycznym o natężeniu do 12 kV/cm przykładanym w temperaturze 523 K (250°C) i schładzanych w tym polu do temperatury pokojowej. Po odłączeniu pola elektrycznego, próbkę zwierano. Pomiar piezoelektryczny wykonano z wykorzystaniem metody dynamicznej (rezonansu–antyrezonansu) dla odpowiednio wyciętych i uprzednio spolaryzowanych próbek. Proces polaryzacji próbek odbywał się w ten sam sposób jak do badania efektu piroelektrycznego. Wzory służące do wyznaczania modułów piezoelektrycznych oraz współczynników sprzężenia elektromechanicznego zaczerpnięto z literatury (*IEEE Standard on Piezoelectricity*, 1987).

Prądowe pętle histerezy dielektrycznej wyznaczano metodą niskoczęstotliwościowych sygnałów trójkątnych (Perez-Jubindo i inni, 1981) o natężeniu do 75 kV/cm oraz częstotliwości 0.05–0.8 Hz.

Widma w podczerwieni zostały uzyskane przy pomocy spektrometru interferometrycznego z transformatą fourierowską FTS 14 (DIGILAB) w próżniowej komorze pomiarowej.

Widma ramanowskie zostały uzyskane przy pomocy przyrządu LARY 82. Jako źródła wzbudzenia użyto linii 514.5 nm.

Nacisk osiowy przykładano do próbki równolegle lub prostopadle do pomiarowego pola elektrycznego wykorzystując układ dźwigni i ciężarków. Użyto stanowiska pomiarowego, specjalnie do tego celu skonstruowanego przez autora.

2. Technologia otrzymywania materiałów o strukturze perowskitu

2.1. Zarys technologii

Metody otrzymywania monokryształów i polikryształów złożonych tlenków można znaleźć w wielu publikacjach i monografiach (m.in. Galasso, 1966; Jaffe i inni, 1974; Dereń i inni, 1977; Elwell i Schell, 1975; Janovsky i Voronkova, 1981; Ranachowski i inni, 1981; Rękas, 1986; Lis i Pampuch, 2000; Nadachowski i inni, 1999; Pampuch, 1977; Pampuch, 2001; Pampuch i inni, 1993; Żmija, 1988). Przed szczegółowym opisem sposobu otrzymywania materiałów badanych w niniejszej pracy celowe jest krótkie scharakteryzowanie ogólnych problemów dotyczących technologii próbek polikrystalicznych i monokrystalicznych związków typu perowskitu ABO_3 .

Ponieważ złożone tlenki ABO_3 są najczęściej materiałami trudno topliwymi, dlatego syntezuje się je z reguły w wysokich temperaturach na drodze reakcji w fazie stałej. Zsyntetyzowany polikryształ jest wynikiem dwukrotnego lub trzykrotnego spiekania przygotowanych materiałów wyjściowych. Podstawową reakcją pierwszego spiekania jest reakcja syntezy materiałów wyjściowych. Natomiast w drugim i trzecim spiekaniu, w odpowiednio wyższych temperaturach, następuje konsolidacja słabo związanego proszku w lity, mechanicznie wytrzymały polikryształ (Pampuch, 1977). Jako składników wyjściowych najczęściej używa się tlenków, węglanów, azotanów lub siarczanów metali. Odważone w odpowiednim stosunku materiały wyjściowe dokładnie się miesza, prasuje a otrzymane wypraski umieszcza w piecu, gdzie w dobranej atmosferze (często utleniającej) zachodzi reakcja syntezy (973–1223 K [700–950°C], 2–20 h). Temperaturę i czas dobiera się tak, by poprzez dyfuzję zapewnić migrację składników w całej objętości. Otrzymany materiał poddaje się ponownemu mieleniu i prasowaniu, a następnie drugiemu, a w wielu przypadkach i trzeciemu spiekaniu (1223–1723 K [950–1450°C], 4–10 h). Otrzymany materiał polikrystaliczny składa się z fazy krystalicznej, szklistej i gazowej. Proporcje udziału poszczególnych faz, determinujące jakość i właściwości polikryształu, zależą od rodzaju materiału

i warunków jego otrzymywania. W trakcie opracowywania procesu technologii polikryształów dąży się do otrzymania materiałów o możliwie największej zawartości fazy krystalicznej i możliwie najmniejszej zawartości pozostałych faz, a zwłaszcza gazowej (porów). Ze względu na dużą lotność lub możliwość rozkładu składników wyjściowych lub produktu często należy zapewnić odpowiednią atmosferę. I tak np. w trakcie otrzymywania polikryształów AgNbO_3 musimy zapewnić atmosferę utleniającą, a w trakcie otrzymywania polikryształów opartych na bazie ołowiu (PbZrO_3 , PbTiO_3 , PZT, itp.) – atmosferę wzbogaconą parami PbO.

Kolejną metodą otrzymywania związków typu perowskitu w postaci polikryształów jest tzw. metoda prasowania na gorąco. W metodzie tej materiał podczas spiekania jest równocześnie poddawany naciskowi (Lis i Pampuch, 2000). Główną zaletą tej metody jest otrzymywanie materiału o dużej gęstości, a efekt ten uzyskuje się przy niższej temperaturze oraz w krótszym czasie spiekania niż w metodzie klasycznej. Główną wadą natomiast jest możliwość spiekania w jednym cyklu tylko jednej próbki.

Monokryształy niektórych związków ABO_3 o strukturze perowskitu można otrzymać metodą krystalizacji z fazy ciekłej. Jednakże dla większości tych materiałów ta metoda jest nieprzydatna, gdyż topią się one inkongruentnie lub rozkładają się poniżej temperatury topnienia. Obniżenie temperatury otrzymywania monokryształów możliwe jest przy stosowaniu metody krystalizacji z wysokotemperaturowych roztworów (ang. *flux method*). Obniżenie temperatury krystalizacji uzyskuje się poprzez zastosowanie odpowiednich rozpuszczalników. Mankamentami tej metody są stosunkowo mała efektywność oraz możliwość zanieczyszczenia kryształu atomami rozpuszczalnika i tygla. Przez odpowiedni dobór rozpuszczalnika oraz materiału tygla a także warunków wzrostu kryształów można zanieczyszczenia znacznie ograniczyć lub wyeliminować. Rozpuszczona substancja krystalizuje w wyniku krytycznego przesylenia roztworu, do którego doprowadza się w wyniku kontrolowanego obniżenia temperatury lub poprzez wolne odparowanie rozpuszczalnika.

Typowy przebieg procesu technologicznego krystalizacji z wysokotemperaturowych roztworów wygląda następująco: tygiel z odpowiednio dobranym wsadem umieszcza się w piecu, który podgrzewa się do odpowiednio wysokiej temperatury i utrzymuje w czasie 2–20h, umożliwiającym pełne przereagowanie składników wyjściowych i całkowite rozpuszczenie otrzymanej substancji w rozpuszczalniku. Po tym czasie obniża się temperaturę pieca z szybkością 0.1 K/h–10 K/h do temperatury, w której wylewa się rozpuszczalnik. Tygiel z kryształami schładza się do temperatury pokojowej. Resztę rozpuszczalnika z ścianek tygla oraz z powierzchni kryształów usuwa się najczęściej za pomocą roztworów kwasów. Ilość, wielkość i jakość otrzymanych kryształów zależy głównie od zakresu temperatur, w których zachodziła krystalizacja oraz od szybkości chłodzenia. Warunki stabilnego wzrostu kryształów, takie jak: rodzaj rozpuszczalnika, rodzaj

materiału tygla, proporcje składników wyjściowych, zakres temperatur krystalizacji i prędkość zmian temperatury dobiera się najczęściej eksperymentalnie.

Dodatkowe problemy pojawiają się przy hodowli kryształów roztworów stałych. Zdarza się bardzo często, że skład otrzymanych kryształów roztworów stałych różni się od składu zadanego, a koncentracja poszczególnych składników może się zmieniać w objętości kryształu.

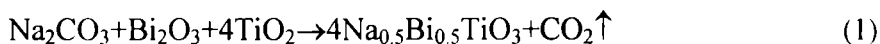
Metodą często stosowaną w hodowli kryształów związków perowskitowych z fazy stopionej jest metoda Czochralskiego. Przebieg hodowli kryształów tą metodą wygląda następująco: tygiel z wsadem umieszcza się w piecu, który podgrzewa się do temperatury nieznacznie wyższej niż temperatura topnienia tego materiału. Następnie do powierzchni roztopionej substancji zbliża się monokryształiczną zaródź. Wzrost kryształu następuje w miarę wyciągania zarodzi i równoczesnego jej obracania (Żmija, 1988). Po zapewnieniu temperatury zarodzi nieco mniejszej niż temperatura roztopionej substancji, rozpoczyna się jej wzrost w miarę wyciągania nad powierzchnię cieczy (Żmija, 1988). Szybkość wyciągania musi być równa szybkości wzrostu kryształu. Główną zaletą tej metody jest możliwość otrzymania dużych kryształów. Główną wadą natomiast jest wysoka temperatura wzrostu kryształów, co generuje stosunkowo wysokie koszty oraz zwiększa możliwość zdefektowania otrzymanego materiału.

2.2. Otrzymywanie badanych materiałów

2.2.1. Polikryształy

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT)

Polikryształy NBT spiekano według następującej reakcji:



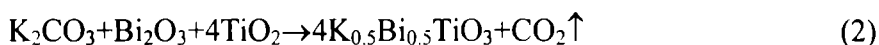
Do syntezy wykorzystano proszki Na_2CO_3 , Bi_2O_3 oraz TiO_2 o czystości cz.d.a. (Suchanicz, 1998). Proszki odważone w stosunku opisanym równaniem (1) dokładnie mieszano, prasowano a następnie poddawano pierwszemu spiekaniu w następujących warunkach: 993 K (720°C), 1h; 1033 K (720°C), 2h i 1093 K (820°C), 2h. Otrzymany przereagowany materiał po zmieleniu i sprasowaniu spiekano ponownie w warunkach: 1173 K (900°C), 1h; 1273 K (1000°C), 1h oraz 1373 K (1100°C), 1h. Po drugim spiekaniu polikryształy rozdrabniano, mielono, prasowano i spiekano po raz trzeci w następujących warunkach: 1383 K (1110°C), 1.5h oraz 1433 K (1160°C), 2h. Otrzymano polikryształy koloru kremowego, półprzezroczyste o gęstości $\rho=5.77\text{g/cm}^3$ (gęstość teoretyczna wynosi 6.05g/cm^3).

Przeprowadzona seria prób uzyskania polikrystalicznego NBT metodą prasowania na gorąco pozwoliła na zwiększenie gęstości z 5.77g/cm^3 do 5.91g/cm^3 oraz uzyskanie próbek o mniejszej wielkości ziaren. Optymalne warunki otrzymania NBT tą metodą to: $T=1353\text{ K}$ (1080°C), $p=100\text{ bar}$ oraz $t=2.5\text{ h}$.

Polikryształy NBT z domieszkami (Fe, Mn, Nb) przygotowywano metodą klasyczną w identycznych warunkach jak czysty NBT.

$\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT)

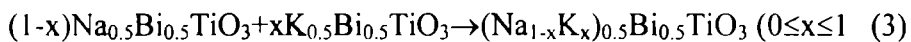
Otrzymanie polikryształów KBT nastęrcza pewnych problemów technologicznych. Gęstość dotychczas badanych polikryształów KBT, otrzymywanych metodą konwencjonalną nie przekraczała 85% jego gęstości teoretycznej. W trakcie prac technologicznych autora okazało się, że bardzo ważne jest dobranie optymalnej temperatury oraz czasu pierwszego spiekania. Parametry te autor dobrał wskutek eksperymentów. Polikryształy KBT spiekano według następującej reakcji:



Najlepsze efekty osiągano dla następujących warunków pierwszego spiekania: 973 K (700°C), 1.5h ; 1023 K (750°C), 2h oraz 1073 K (800°C), 2h . Drugie spiekanie odbywało się w warunkach: 1073 K (800°C), 1h ; 1173 K (900°C), 1h ; 1283 K (1010°C), 1h , a trzecie w następujących: 1273 K (1000°C), 1.5h ; 1333 K (1060°C), 2h . Otrzymano polikryształy półprzezroczyste, koloru jasnokremowego, o gęstości do 95% gęstości teoretycznej. Dla obydwu materiałów NBT oraz KBT drugie i trzecie spiekanie odbywało się bądź w powietrzu, bądź w podwójnych tyglach korundowych. W drugim przypadku przestrzeń pomiędzy tyglami wypełniano zasypką będącą mieszaniną NBT (lub KBT) oraz ZrO_2 . Przeprowadzone serie prób wykazały, że czas trzeciego spiekania nie ma decydującego znaczenia, jeśli nie jest krótszy niż 1h . Również zastosowanie zasypki nie ma istotnego wpływu na właściwości otrzymywanych materiałów. Nieznacznie poprawia stechiometrię w podsięci A przy równoczesnym nieznacznym jej pogorszeniu w podsięci tlenu z powodu braku swobodnego dostępu powietrza.

Roztwory stałe $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT-KBT)

Polikryształy roztworów stałych NBT-KBT otrzymano w całym zakresie koncentracji. Próbki NBT i KBT otrzymane w wyniku pierwszego spiekania mielono, a następnie odważano w proporcjach spełniających następującą regułę:

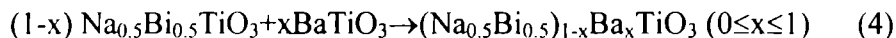


Dokładnie wymieszane, a następnie sprasowane wypraski otrzymanych materiałów spiekano po raz drugi w następujących warunkach: 1173 – 1073 K (900 – 800°C), 1h ; 1273 – 1173 K (1000 – 900°C), 1h oraz 1373 – 1283 K (1100 – 1010°C), 1h . Warunki trzeciego spiekania były następujące: 1383 – 1273 K (1110 – 1000°C), 1.5h oraz 1433 – 1333 K (1160 – 1060°C), 2h . Temperaturę drugiego i trzeciego spieka-

nia zmniejszano liniowo w ramach ww. zakresów wraz ze wzrostem zawartości potasu K^+ .

Roztwory stałe $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ (NBT-BT)

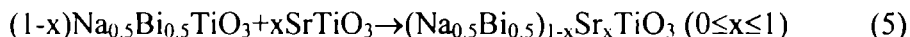
Polikryształy roztworów stałych NBT-BT otrzymano w całym zakresie koncentracji. Materiał NBT i BT po pierwszym spiekaniu mielono a następnie odważano w proporcjach, spełniających następującą regułę:



Dokładnie wymieszane a następnie sprasowane wypraski otrzymanych składników poddawano drugiemu spiekaniu w następujących warunkach: 1173–1373 K (900–1100°C), 1h; 1273–1473 K (1000–1200°C), 1h; 1373–1573 K (1100–1300°C), 1h. Warunki trzeciego spiekania były następujące: 1373–1573 K (1100–1300°C), 1.5h; 1433–1673 K (1160–1400°C), 2h. Temperaturę drugiego i trzeciego spiekania zwiększano liniowo, w ramach ww. zakresów temperatur, wraz ze wzrostem zawartości baru Ba^{2+} .

Roztwory stałe $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $SrTiO_3$ (NBT-ST)

Polikryształy roztworów stałych NBT- $SrTiO_3$ (NBT-ST) otrzymano w pełnym zakresie koncentracji. NBT i ST po pierwszym spiekaniu mielono a następnie odważano w proporcjach spełniających następującą regułę:



Dokładnie wymieszane a następnie sprasowane wypraski otrzymywanych substancji spiekano po raz drugi w następujących warunkach: 1173–1323 K (900–1050°C), 1h; 1273–1423 K (1000–1150°C), 1h oraz 1373–1523 K (1100–1250°C), 1h. Warunki trzeciego spiekania były następujące: 1373–1523 K (1100–1250°C), 1.5h; 1433–1623 K (1160–1350°C), 2h. Temperaturę drugiego i trzeciego spiekania zwiększano liniowo w ramach ww. zakresów wraz ze wzrostem zawartości strontu Sr^{2+} .

2.2.2. Monokryształy

Monokryształy $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT)

Przeprowadzono liczne próby dobrania odpowiedniego rozpuszczalnika do hodowli monokryształów NBT metodą z wysokotemperaturowych roztworów. Najlepsze efekty uzyskano używając NaF- $NaVO_3$. Przeprowadzone próby wykazały, że optymalny skład mieszaniny wyjściowej jest następujący: 6.5NaF:2 $NaVO_3$:1.5NBT. Dokładnie wymieszane składniki wyjściowe Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , NaF oraz V_2O_5 o czystości cz.d.a. umieszczano w platynowym tyglu o objętości 50 cm^3 . Tygiel umieszczano w piecu, który podgrzewano do temperatury 1333 K (1060°C).

W czasie 4.5 h następowało przereagowanie i dokładne rozpuszczenie składników. Następnie obniżano temperaturę pieca z szybkością 1K/h do temperatury 1213 K (940°C). W temperaturze tej wylewano rozpuszczalnik, a tygiel z otrzymanymi kryształami schładzano wraz z piecem do temperatury pokojowej z szybkością ~50°C/h. Otrzymano przezroczyste, jasnobrązowe kryształy o długości krawędzi do 5 mm oraz gęstości $\rho=6.025 \text{ g/cm}^3$.

Do hodowli monokryształów NBT metodą Czochralskiego jako wsadu użyto przereagowanego materiału po pierwszym spiekaniu. Materiał ten wkładano do platynowego tygla i podgrzewano do temperatury nieznacznie wyższej niż temperatura topnienia ~1523 K (~1250°C). Wzrost monokryształu odbywał się z szybkością wyciągania 2 mm/h oraz prędkością obracania się 55 obr./min. Otrzymano kryształy przezroczyste, o jasnożółtym zabarwieniu, o wymiarach 1.5x1.5x1 cm³ i gęstości 6.02 g/cm³.

Liczne próby otrzymania **KBT** w postaci monokrystalicznej przeprowadzone przez autora niniejszej pracy nie przyniosły w pełni zadowalających rezultatów.

Monokryształy roztworów stałych $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.16$)

Monokryształy te otrzymano korzystając z tego samego rozpuszczalnika jak dla NBT. Ze wzrostem koncentracji baru Ba^{2+} temperatura krystalizacji wzrastała od 1333 K (1060°C) do 1353 K (1080°C).

Hodowla monokryształów stałych roztworów $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.16$) metodą Czochralskiego odbywała się w podobnych warunkach jak kryształów NBT. Jedynie temperatura hodowli rosła wraz ze wzrostem zawartości baru Ba^{2+} . Otrzymano przezroczyste monokryształy, o jasnożółtym zabarwieniu i wymiarach około 1.5x1.5x2.5 cm³. Gęstość monokryształów rosła od 6.02 do 6.10g/cm³ wraz ze wzrostem zawartości BT.

Monokryształy NBT z domieszkami Fe, Mn, Cr przygotowano metodą Czochralskiego w identycznych warunkach jak czyste NBT.

Otrzymane w procesach technologicznych polikryształy i monokryształy były proszkowane i poddawane analizie rentgenowskiej już na etapie eksperymentów technologicznych. Analiza ta służyła ocenie, i ewentualnemu poprawieniu jakości otrzymywanego materiału. Należało sprawdzić, czy materiał jest jednofazowy, czy jego struktura jest strukturą perowskitu i jaka jest symetria jego komórki elementarnej. Uzyskane wyniki wskazują, że otrzymane materiały są jednofazowe oraz posiadają strukturę perowskitu. Nie zaobserwowano również różnic dyfraktogramów dla monokryształów i polikryształów.

Celem jakościowej i ilościowej oceny składu otrzymanych materiałów przeprowadzono badania przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego. Badania te przeprowadzono na przełamach oraz na zglądach otrzymanych próbek. W przypadku monokryształów nie stwierdzono obecności atomów materiału tygla ani rozpuszczalnika. Skład chemiczny próbek polikrystalicznych otrzymanych metodą klasyczną, monokryształów otrzymanych metodą *flux* oraz metodą Czochralskiego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny niektórych otrzymanych materiałów (m, fx – monokryształ otrzymany metodą *flux*; m, Cz – monokryształ otrzymany metodą Czochralskiego; p – polikryształ otrzymany metodą konwencjonalną; A i B oznaczają poszczególne podsiatki w strukturze perowskitu ABO_3)

Material/Nr próbki	Składnik							
	Na (mol)	Bi (mol)	Pb (mol)	Ba (mol)	K (mol)	Ti (mol)	O (mol)	A/B
NBT (m, fx)								
1	0.491	0.508				1.000	2.968	0.997
2	0.494	0.495				0.992	2.961	0.997
3	0.492	0.497				0.995	2.964	0.994
NBT(m, Cz)								
1	0.489	0.511				0.997	2.958	1.003
2	0.490	0.505				0.998	2.954	0.997
3	0.490	0.510				0.996	2.960	1.004
NBT (p)	0.496	0.503				0.998	2.972	1.001
0.96NBT-0.14BT (m, fx)								
1	0.479	0.480		0.039		0.998	2.971	1.000
2	0.476	0.487		0.038		1.000	2.974	1.001
0.96NBT-0.14BT (m, Cz)								
1	0.475	0.485		0.039		0.998	2.969	1.001
2	0.474	0.486		0.039		1.000	2.967	0.999
0.94NBT-0.06BT (m, fx)								
1	0.469	0.473		0.057		1.000	2.953	0.999
2	0.470	0.475		0.056		0.998	2.954	1.005
0.94NBT-0.06BT (p)	0.471	0.473		0.056		0.997	2.956	1.003
KBT (p)		0.498			0.485	0.995	2.952	0.988
0.94NBT-0.06KBT (p)	0.439	0.498			0.057	0.995	2.961	0.999
0.83NBT-0.17KBT (p)	0.322	0.497			0.165	0.994	2.972	0.989
0.97NBT-0.03PT (p)	0.482	0.490	0.029			0.996	2.973	1.005
0.9NBT-0.1PT (p)	0.460	0.450	0.09			0.998	2.975	1.002

Średnia wielkość ziaren polikryształów NBT otrzymanych metodą klasyczną wynosiła około 3 μm , a otrzymanych metodą prasowania na gorąco około 2 μm . Średnia wielkość ziaren polikryształów pozostałych badanych materiałów zawierała się w granicach 3–4 μm . Do badań użyto próbek o składzie odpowiadającym składowi stechiometrycznemu.

Najczęściej spotykanymi defektami w perowskitach są luki tlenowe oraz luki kationowe. Ponieważ ciśnienie wewnątrz stopionej mieszaniny jest wyższe niż ciśnienie otaczającego powietrza, dostęp tlenu jest utrudniony, stąd łatwość tworzenia się luk tlenowych. Także ułatwiona jest w tych warunkach ucieczka lekkiego Na w postaci Na_2O . Przepuszczenia te znalazły potwierdzenie w wynikach

badań mikroanalizatorem rentgenowskim, które wskazują na niewielki deficyt sodu Na^+ oraz tlenu O^{2-} w otrzymanych kryształach (tabela 1). Deficyt ten jest większy w monokryształach otrzymanych metodą Czochralskiego, co może być związane z wyższą temperaturą krystalizacji. Rodzaj oraz gęstość defektów struktury krystalicznej ma duży wpływ na właściwości materiału oraz na przebieg przemian fazowych w nim zachodzących (Hilczer, 1979).

3. Właściwości tytanianu sodowo-bismutowego $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

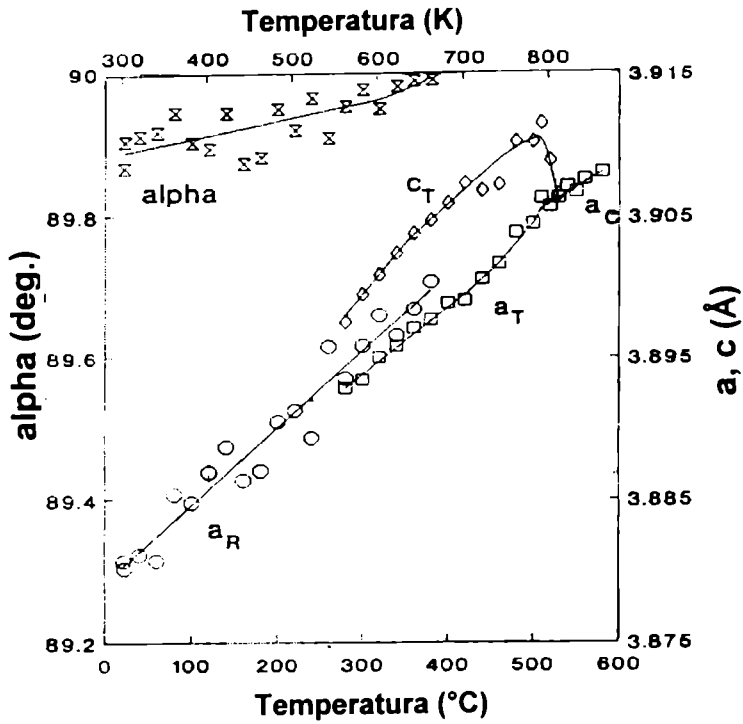
3.1. Zakres temperatur wysokich

Z uwagi na zasygnalizowane we wstępie kontrowersje dotyczące NBT przeprowadzono serię pomiarów szerokiej gamy jego właściwości przy użyciu różnorodnych metod pomiarowych. Oczekiwano, że pomiary te, dostarczając nowych faktów doświadczalnych, z jednej strony przyczynią się do wyjaśnienia wspomnianych kontrowersji, a z drugiej zaś będą przydatne w projektowaniu nowych materiałów opartych na jego bazie.

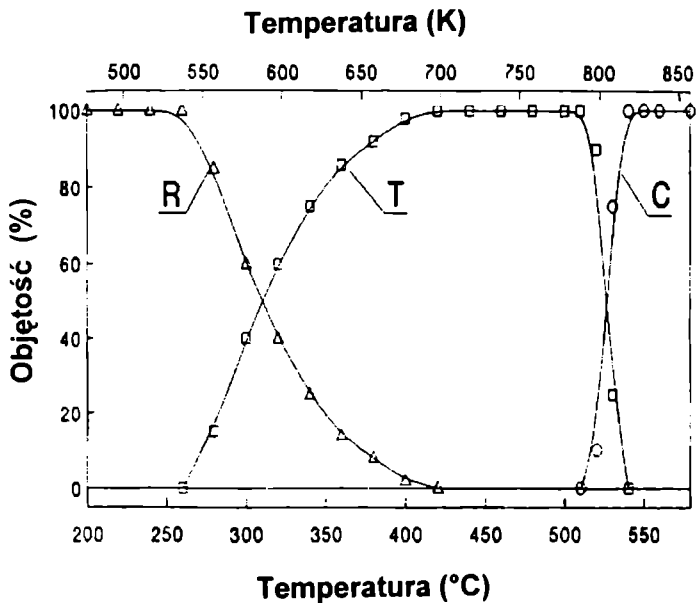
3.1.1. Przemiany fazowe

Podstawową metodą badawczą przemian fazowych są badania strukturalne. Na rys. 1 przedstawiono temperaturowe zmiany stałych sieciowych sproszkowanych monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux* (Suchanicz i Kwapulinski, 1995). Widoczne są wyraźnie dwie strukturalne przemiany fazowe: pierwsza pomiędzy fazą regularną a tetragonalną oraz druga pomiędzy fazą tetragonalną i romboedryczną. Obydwu przemianom towarzyszy współistnienie faz.

Współistnienie faz lepiej oddaje procentowa zawartość poszczególnych faz przedstawiona na rys. 2. Zakres współistnienia faz dla wysokotemperaturowej przemiany fazowej wynosi około 20 K, natomiast dla niskotemperaturowej około 160 K. Faza o symetrii tetragonalnej pojawia się w matrycy o symetrii regularnej w temperaturze ~ 818 K ($\sim 545^\circ\text{C}$) i jej zawartość objętościowa rośnie i osiąga 100% w temperaturze około 773 K (500°C). W zakresie temperatur 773–693 K (500 – 420°C) próbka ma symetrię tetragonalną. Poniżej temperatury 693 K (420°C) w matrycy tetragonalnej pojawia się faza o symetrii romboedrycznej. W miarę obniżania temperatury zawartość tej fazy rośnie i poniżej temperatury około 533 K (260°C), próbka ma symetrię romboedryczną.

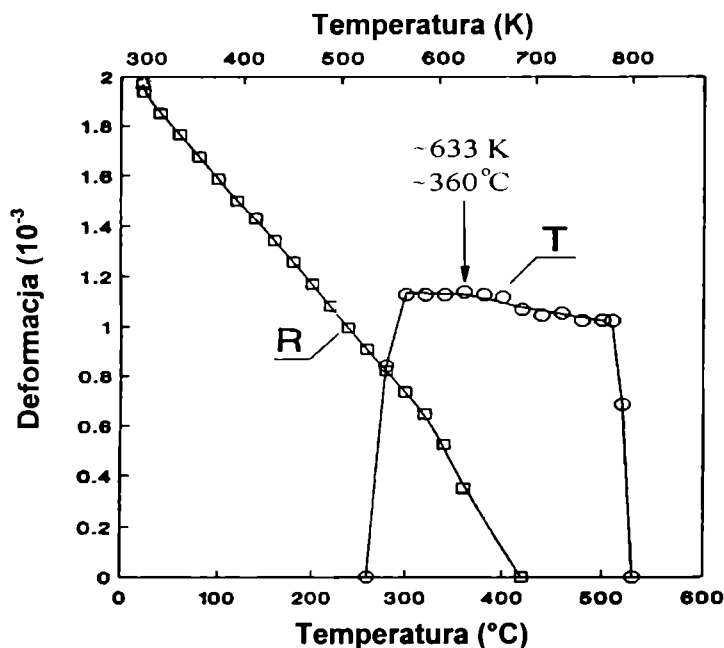


Rys. 1. Temperaturowe zmiany stałych sieciowych sproszkowanych monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux*



Rys. 2. Procentowa zawartość poszczególnych faz w sproszkowanych monokryształach NBT otrzymanych metodą *flux* (R – faza romboedryczna, T – faza tetragonalna, C – faza regularna)

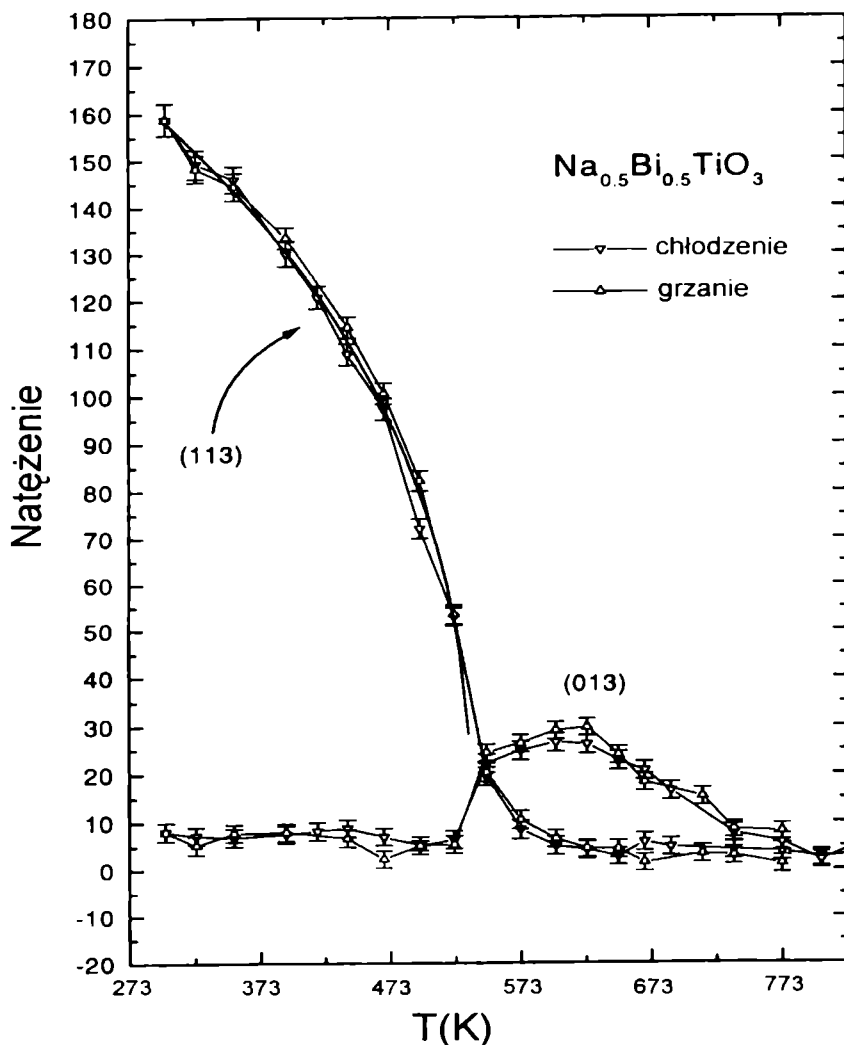
Temperaturowe zmiany jednorodnego parametru spontanicznej deformacji e^* dla fazy tetragonalnej i romboedrycznej zamieszczono na rys. 3. Parametr e_T dla fazy tetragonalnej szybko rośnie w trakcie przemiany od fazy regularnej do tetragonalnej. Następnie rośnie bardzo wolno, osiągając maksymalną wartość w okolicy temperatury 633 K (360°C). Jeżeli hipotetyczna przemiana fazowa miałaby istnieć w temperaturze 593 K (320°C), e_T będący odzwierciedleniem spontanicznej deformacji pojawiającej się w wyższych temperaturach powinien rosnać z obniżaniem temperatury aż do 593 K (320°C). Jednak tak się nie dzieje. Przyczyną takiego zachowania mogą być oddziaływania obszarów polarnych z niepolarną matrycą. Wydaje się, że w okolicy temperatury 593 K (320°C) konkurencyjne oddziaływania obszarów polarnych i niepolarnych matrycy są w równowadze. Dlatego też w okolicy tej temperatury materiał powinien być czuły na działanie czynników zewnętrznych. Fakt, że w okolicy tej temperatury fazy romboedryczna i tetragonalna zajmują połowę objętości próbki oznacza, że prawdopodobieństwa wystąpienia obydwu faz są sobie równe, co stwarza warunki do łatwej zmiany symetrii z romboedrycznej w tetragonalną i na odwrót.



Rys. 3. Temperaturowe zmiany jednorodnego parametru deformacji spontanicznej sproszkowanych monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux* (R – faza romboedryczna, T – faza tetragonalna)

‡ Jednorodny parametr spontanicznej deformacji opisujący względne wydłużenie komórki elementarnej w kierunku osi polarnej jest zdefiniowany następującym równaniem (Fiesenko i inni, 1969): $e = (d - d_0) / d_0$, gdzie d jest rozmiarem zdeformowanej komórki elementarnej w kierunku osi polarnej, d_0 jest rozmiarem komórki należącej do układu regularnego, o tej samej objętości i w tym samym kierunku. Parametr ten dla symetrii tetragonalnej przyjmuje postać $e_T \approx 2/3(c/a - 1)$, a dla symetrii romboedrycznej $e_R \approx \cos \alpha$.

Temperatura 553 K (280°C) jest temperaturą wyróżnioną w wielu badaniach, których wyniki będą prezentowane w dalszej części pracy. M.in. poniżej tej temperatury dynamiczne obszary polarne stają się stabilne (Vakhrushev i inni, 1985). Prezentowane wyniki pomiarów rentgenowskich także wyróżniają tę temperaturę. Najlepiej jest to widoczne na rys. 3. Począwszy od temperatury 553 K (280°C) gwałtownie rośnie parametr deformacji spontanicznej fazy tetragonalnej. Temperatura, poniżej której dynamiczne obszary polarne w NBT stają się stabilne, jest także temperaturą, powyżej której zawartość fazy tetragonalnej zaczyna szybko rosnać. Pozwala to na stwierdzenie, że powodem niestabilności obszarów polarnych może być wystąpienie w próbce *krytycznej* zawartości fazy niepolarnej.



Rys. 4. Temperaturowe zmiany natężenia linii 113 oraz 013 charakterystycznych odpowiednio dla fazy romboedrycznej oraz tetragonalnej monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux*

Przeprowadzono również badania na monokryształach NBT z wykorzystaniem czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego KM-4. Pomiar ten umożliwił otrzymanie nowych informacji poprzez obserwację refleksów nadstruktury. Rys. 4 przedstawia temperaturową zależność natężenia linii 113, charakterystycznej dla symetrii romboedrycznej oraz linii 013, charakterystycznej dla symetrii tetragonalnej (Kusz, Suchanicz i inni, 1999). Obszar współistnienia fazy romboedrycznej i tetragonalnej zawiera się pomiędzy ~ 523 K ($\sim 250^\circ\text{C}$) a ~ 573 K ($\sim 300^\circ\text{C}$). Natomiast oszacowana temperatura przemiany pomiędzy tymi fazami wynosi $536(5)$ K [$263(5)^\circ\text{C}$]. Temperaturowy zakres współistnienia fazy romboedrycznej i tetragonalnej oraz temperatura przemiany pomiędzy nimi są w bardzo dobrej zgodności z wynikami otrzymanymi rok później w badaniach rozpraszania neutronów (Jones i Thomas, 2000).

Średni kwadrat wychylenia jonów z położenia równowagi w fazie o symetrii regularnej nie jest liniową funkcją temperatury (Kusz, Suchanicz i inni, 1999). Oznacza to, że faza regularna jest fazą nieuporządkowaną, przy czym nie zaobserwowano również refleksów nadstruktury, które mogłyby świadczyć o uporządkowanym rozmieszczeniu jonów sodu i bizmutu. Wyniki te potwierdzają sugerowaną przez Vakhrusheva i innych (1985) możliwość istnienia w NBT obszarów polarnych.

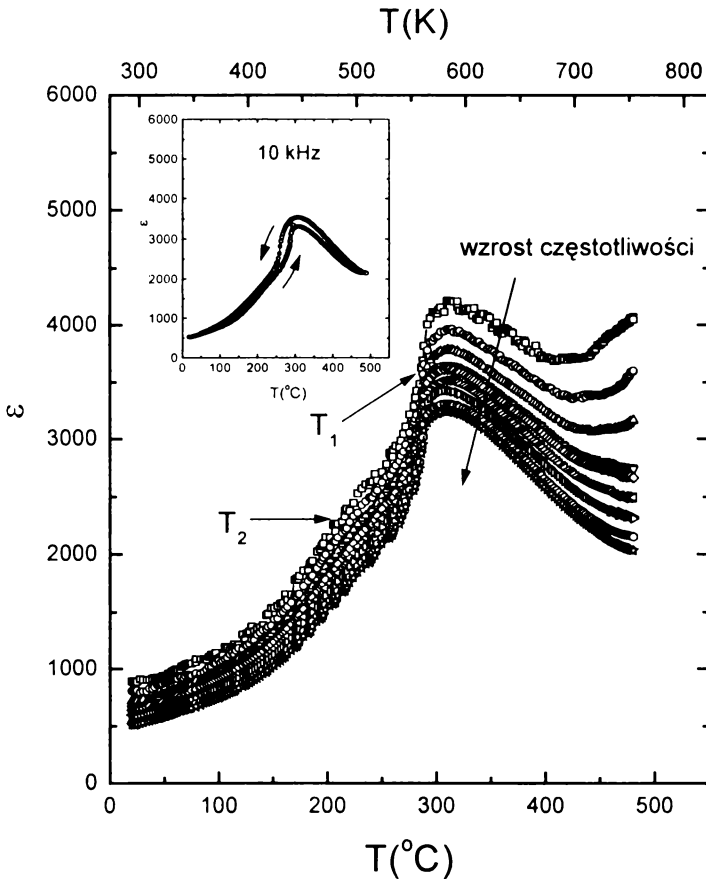
3.1.2. Obszary polarne

Znajomość natury obszarów polarnych oraz ich wpływu na właściwości materiału jest problemem ważnym w całej grupie relaksorów. Istnienie mikroskopowych obszarów polarnych w tych materiałach ma istotny wpływ na ich makroskopowe właściwości, a tym samym na parametry techniczne urządzeń budowanych na podstawie tych materiałów. Postępy w badaniach nad zachowaniem się obszarów polarnych w NBT mogą być wykorzystane w badaniach innych relaksorów.

Na rys. 5 przedstawiono temperaturową/częstotliwościową zależność przenikalności elektrycznej ϵ dla polikryształu NBT (Suchanicz i inni, 2001b).

Próbka charakteryzuje się stosunkowo dużą histerezą temperaturową (~ 25 K, wstawka na rys. 5). Histereza ta istnieje od około 393 K (120°C) do około 723 K (450°C) wskazując na metastabilny stan materiału w tym zakresie temperatur. Oprócz głównej anomalii ϵ w postaci rozmytego maksimum w okolicy temperatury 593 K (320°C), występują dodatkowe dwie anomalie zaznaczone na rysunku strzałkami. Pierwsza anomalia, zaznaczona jako T_1 , dotyczy szybkiego wzrostu $\epsilon(T)$. W tym zakresie temperatur objętościowe zmniejszanie się fazy romboedrycznej kosztem fazy tetragonalnej (w procesie grzania) jest najszybsze oraz występuje anomalia ciepła właściwego (Suchanicz i inni, 1997). Druga anomalia, zaznaczona jako T_2 , dotyczy małego rozmytego garbu na zależności $\epsilon(T)$ i jest

związana z zanikiem właściwości ferroelektrycznych. Dokładniejsza analiza rysunku pokazuje, że ta mała anomalia wykazuje słabe cechy relaksacyjne. Jej położenie przesuwa się w stronę wyższych temperatur, a wartość ϵ zmniejsza się wraz ze wzrostem częstotliwości. Wartość ϵ w jej rozmytym maksimum zmniejsza się w miarę wzrostu częstotliwości, natomiast nie obserwuje się przesunięcia temperatury T_m . Źródłem cech relaksacyjnych może być nieporządek w podsięci A, sprzyjający powstawaniu obszarów polarnych.



Rys. 5. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształu NBT

Jedną z metod umożliwiającą *detekcję* obszarów polarnych jest badanie zjawiska piroelektrycznego. Badania te przeprowadzono dla *dziewiczego monokryształu*[‡], w procesie grzania (Suchanicz i inni, 1988). Na temperaturowej zależności prądu piroelektrycznego zaobserwowano rozmyte maksimum w okolicy 473 K (200°C) związane z zanikiem fazy ferroelektrycznej. Równocześnie od temperatury około 473 K (200°C) na tle wypadkowego prądu zaobserwowano

[‡] Monokryształ badany bezpośrednio po nałożeniu elektrod, bez jakiegokolwiek wstępnej obróbki mechanicznej i termicznej.

impulsy prądowe związane z zanikiem polaryzacji w pozostałych mikroobszarach (obszarach polarnych). Impulsy te występowały także w temperaturach wyższych od 593 K (320°C) (Suchanicz i inni, 1988).

W przypadku istnienia w NBT stabilnych obszarów polarnych w pewnym zakresie temperatur powinna istnieć możliwość uporządkowania ich zewnętrznym polem elektrycznym, a tak uporządkowane obszary polarne powinny dać widoczny efekt piroelektryczny. W tym celu monokryształy NBT polaryzowano w polu elektrycznym o natężeniu 1.5 kV/cm przykładanym w temperaturze 643 K (370°C) i wyłączonym w temperaturze 523 K (250°C). Badanie efektu piroelektrycznego przeprowadzono w procesie grzania (Roleder, Suchanicz, Kania, 1989). Na temperaturowej zależności prądu piroelektrycznego zaobserwowano lokalne maksimum w okolicy temperatury 593 K (320°C) korespondującej z T_m . Maksimum to jest odwracalne po uprzednim spolaryzowaniu próbki polem elektrycznym o przeciwnym znaku. Jeżeli proces polaryzowania monokryształu był przerywany w temperaturach wyższych od 553 K (280°C), to nie obserwowano maksimum prądu piroelektrycznego (jedynie stabilne obszary polarne można uporządkować zewnętrznym polem elektrycznym, a te istnieją poniżej tej temperatury). Także słaba aktywność piezoelektryczna uprzednio spolaryzowanego polikryształu NBT, występująca aż do temperatury 553 K (280°C), może świadczyć o istnieniu stabilnych obszarów polarnych poniżej tej temperatury (Roleder i inni, 2002). Wyniki ww. pomiarów wyraźnie wskazują na istnienie w NBT obszarów polarnych oraz wyróżniają temperaturę 553 K (280°C), jako temperaturę poniżej której obszary te stają się stabilne.

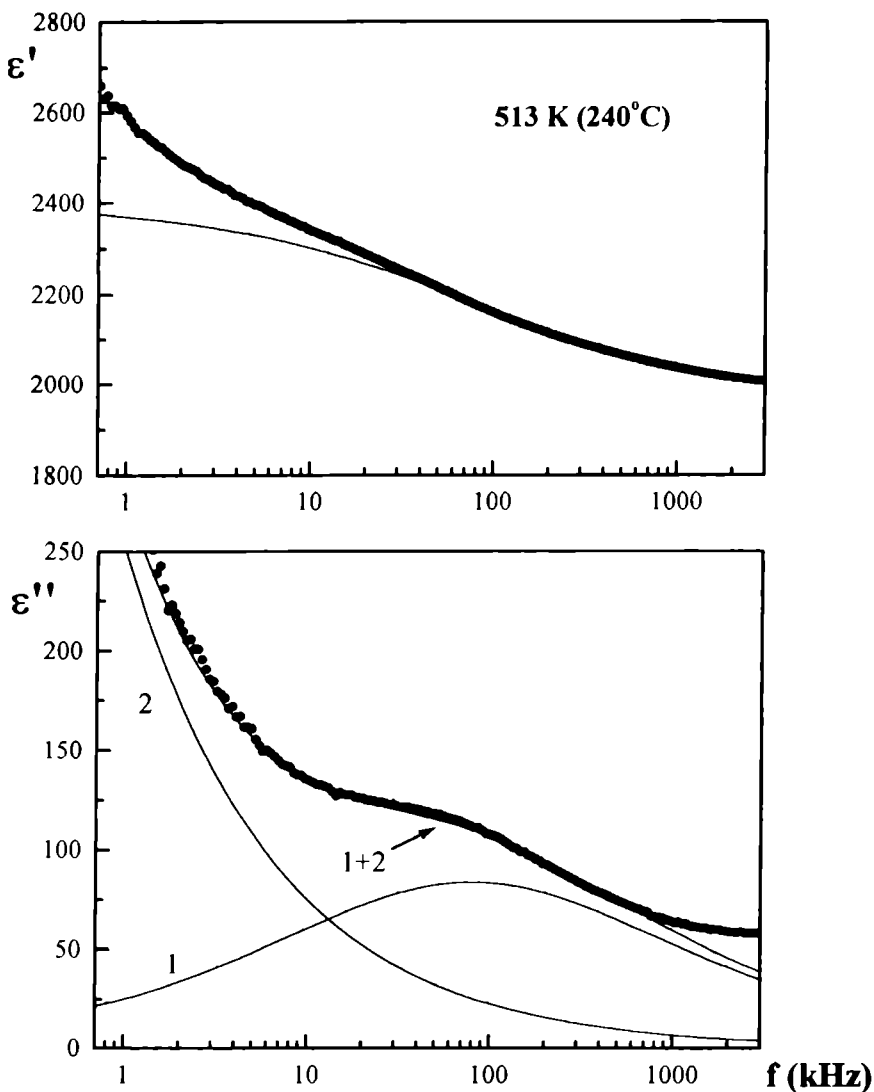
Jednym ze sposobów badania dynamiki obszarów polarnych są pomiary dielektryczne. Pomiary te zostały wykonane dla monokryształów NBT w zakresie częstotliwości pola pomiarowego 20 Hz-10 MHz (Suchanicz i inni, 1996). Zaobserwowano słaby proces relaksacyjny poniżej temperatury 813 K (540°C) w zakresie częstotliwości powyżej 10 kHz. Zakres relaksacji przesunął się w stronę niższych częstotliwości wraz z obniżaniem temperatury. Przykładową relaksację dielektryczną pokazano na rys. 6.

Aby otrzymać opis temperaturowych zmian procesu relaksacji, dane eksperymentalne dla każdej temperatury były systematycznie dopasowywane do wyrażenia Cole-Cole:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) / (1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}) \quad (6)$$

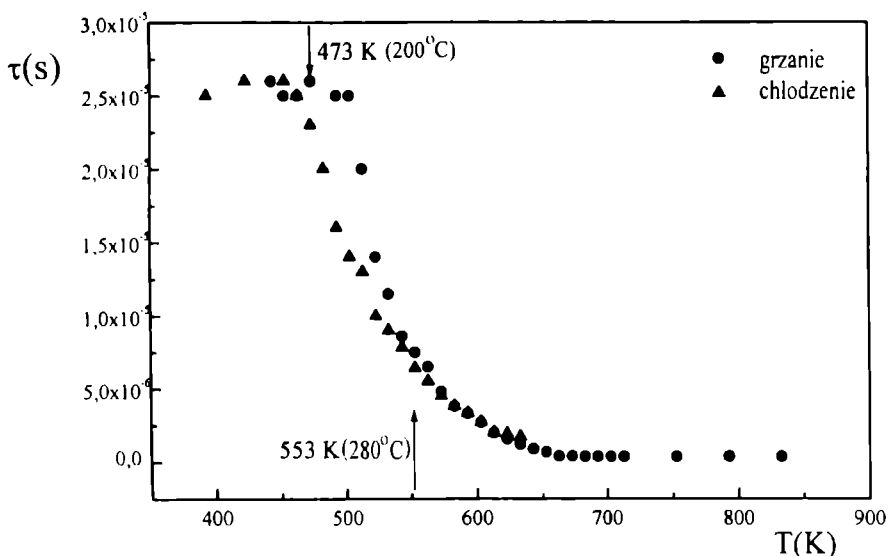
gdzie ϵ_S oraz ϵ_∞ są odpowiednio przenikalnością elektryczną statyczną oraz mierzoną dla częstotliwości powyżej dyspersji dielektrycznej, τ jest średnim czasem relaksacji, ω jest częstością, natomiast α określa rozkład czasów relaksacji i przyjmuje wartości pomiędzy 0 i 1. Wzrost ϵ'' dla niskich częstotliwości pochodzi od stałoprądowego przewodnictwa σ_C , które daje wkład do ϵ^* zgodnie z równaniem:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - i(\epsilon'' + \sigma_C / \omega \epsilon_0) \quad (7)$$



Rys. 6. Relaksacja dielektryczna monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux*

W obliczeniach parametrów relaksacji uwzględniono oba wkłady do ϵ' . Średni czas relaksacji τ silnie zależy od temperatury, wykazując anomalie w charakterystycznych dla NBT temperaturach (rys. 7). Jednak zależność czasu relaksacji od temperatury nie spełnia prawa Arrheniusa. W szczególności wyróżnione są dwie temperatury: ~ 473 K ($\sim 200^\circ\text{C}$) oraz ~ 553 K ($\sim 280^\circ\text{C}$). Jedynie pomiędzy tymi temperaturami występuje wyraźny efekt histerezy temperaturowej τ (efekt ten występuje w zakresie temperatur, w którym obszary polarne są stabilne). Od temperatury około 793 K (520°C) τ ma wartość bliską zero i słabo zależy od temperatury, a poniżej około 473 K (200°C) osiąga wartość około 2.5×10^{-5} s.

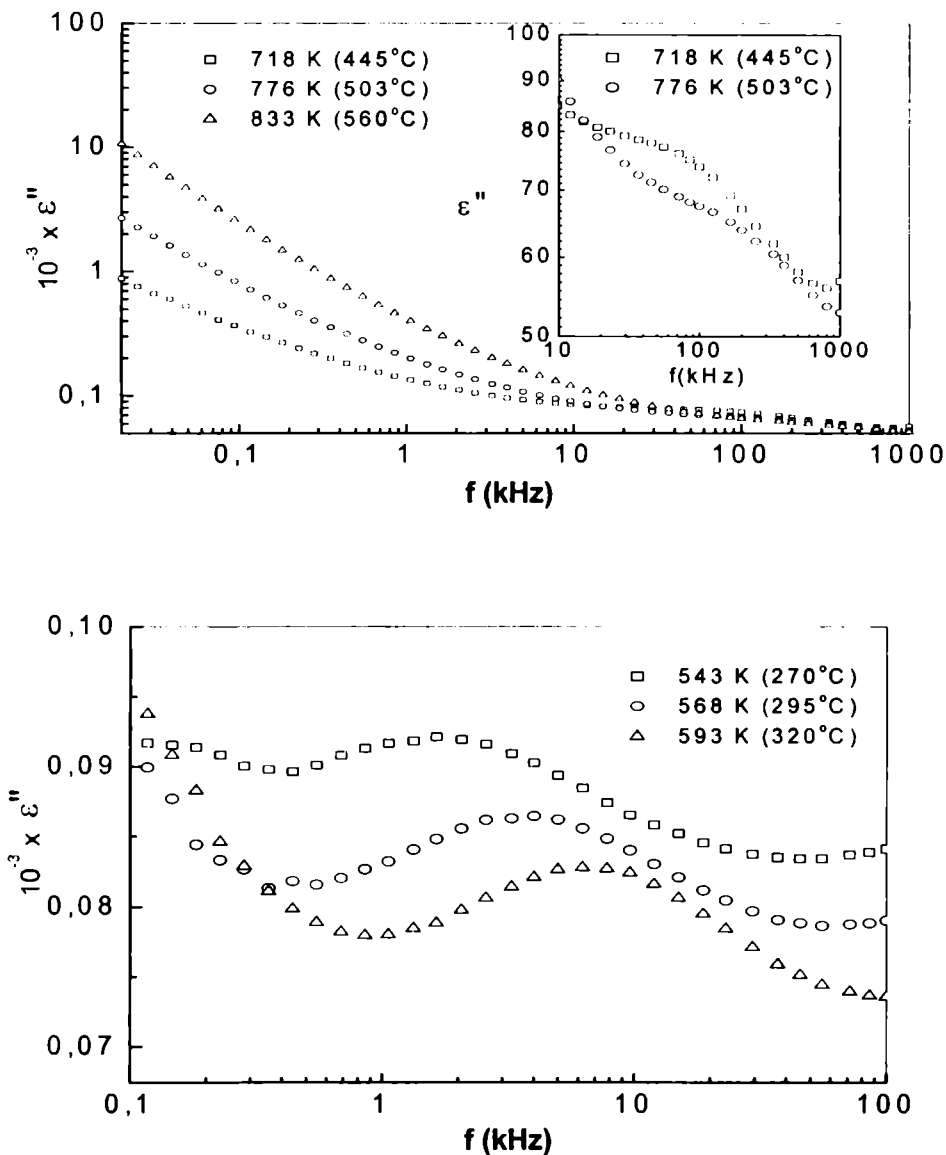


Rys. 7. Temperaturowe zmiany średniego czasu relaksacji τ monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux*

Wyliczony wkład relaksacji do dyspersji dielektrycznej $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ ma stosunkowo małą wartość (300–450), odzwierciedla temperaturowy przebieg $\epsilon(T)$ oraz wykazuje anomalie w okolicy 553 K (280°C) oraz 593 K (320°C) (Suchanicz i inni, 1996). Ten wkład można tłumaczyć ruchem granic fazowych, będących rezultatem oddziaływań pomiędzy obszarami polarnymi a niepolarną matrycą.

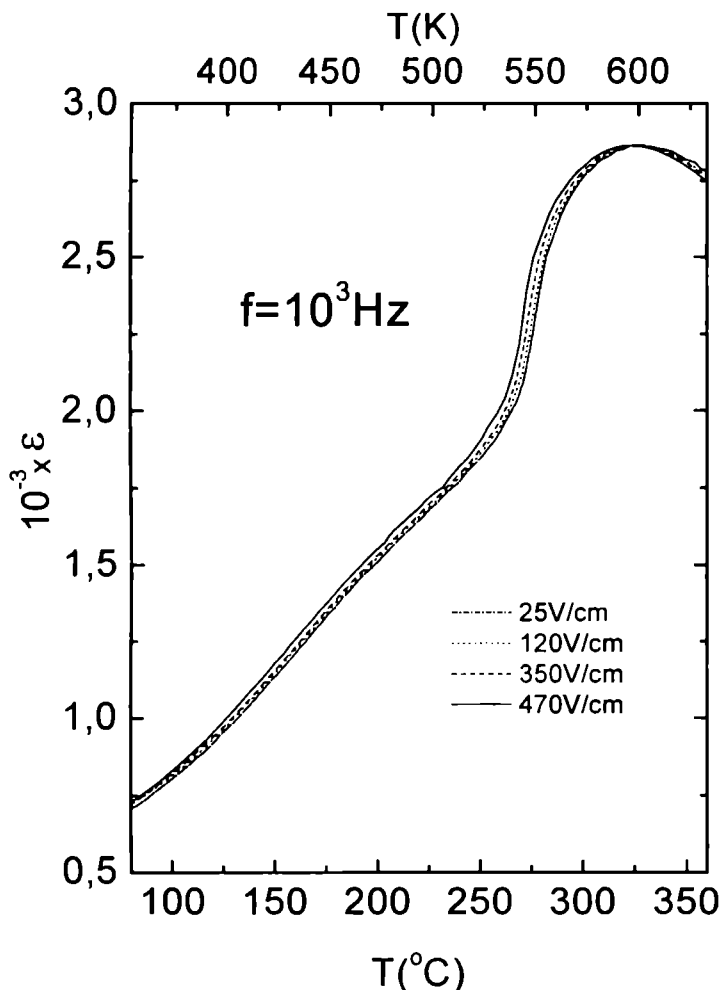
Wyniki pomiarów dielektrycznych wykonanych dla polikryształów NBT (Suchanicz, 1998b), jakościowo są zgodne z rezultatami otrzymanymi dla monokryształów, chociaż czasy relaksacji są nieco inne. Na rys. 8 przedstawiono przykładową zależność częstotliwościową urojonej składowej przenikalności elektrycznej ϵ'' dla polikryształu NBT w kilku różnych temperaturach (Suchanicz, 1998 b).

Przy wysokich temperaturach występuje słaba relaksacja w zakresie częstotliwości poniżej 1 MHz. Zakres relaksacji przesuwa się w kierunku niższych częstotliwości wraz z obniżaniem temperatury. Poniżej temperatury 553 K (280°C) maksimum zależności $\epsilon''(f)$ staje się coraz bardziej rozmyte, a poniżej 473 K (200°C) nie zmienia się wraz z obniżaniem temperatury. Temperaturowa ewolucja relaksacji dielektrycznej wyróżnia temperatury 553 K (280°C) i 473 K (200°C). Relaksacja ta może być związana z zachowaniem obszarów polarnych, które w wysokich temperaturach są dynamiczne, ich promień korelacji jest niewielki i można przyjąć, że nie oddziałują ze sobą. Czas relaksacji dla takich obszarów będzie stosunkowo krótki. Gdy temperatura obniża się, promień korelacji obszarów polarnych rośnie, co prowadzi do wzrostu czasu relaksacji (Suchanicz, 1998b). W miarę dalszego obniżania temperatury (wzrostu promienia korelacji) obszary polarne zaczynają oddziaływać ze sobą i stają się stabilne. Obserwuje się dalszy wzrost czasu relaksacji i wykładnika α , a więc rozkładu czasów relaksacji.



Rys. 8. Częstotliwościowa zależność urojonej składowej przenikalności elektrycznej polikryształów NBT. Na wstawce pokazano rozszerzoną część tej zależności

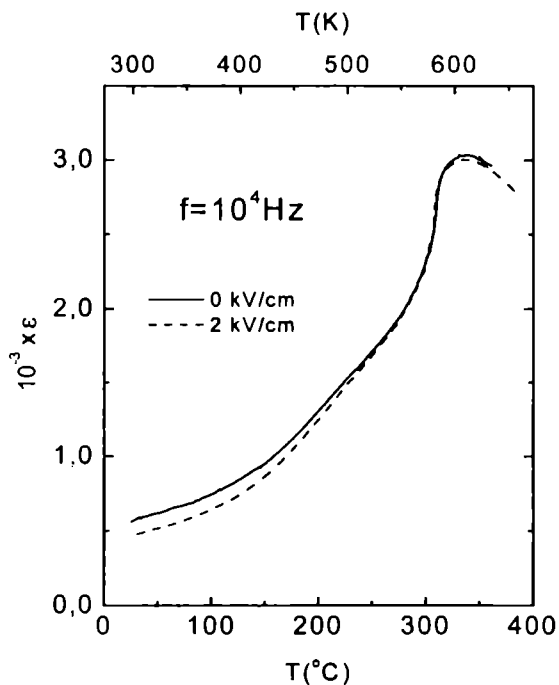
Zależność $\epsilon(T)$ dla NBT sugeruje występowanie właściwości o charakterze relaksacyjnym. W takim przypadku powinno się obserwować silny wpływ natężenia zmiennego pola elektrycznego (E_{ω}) na przenikalność elektryczną w zakresie temperatur poniżej T_m , jak to ma miejsce w *modelowym* relaksorze $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. W naszym przypadku (Suchanicz, 1998a) wpływ ten jest niewielki i jest obserwowany w całym zakresie temperatur (rys. 9).



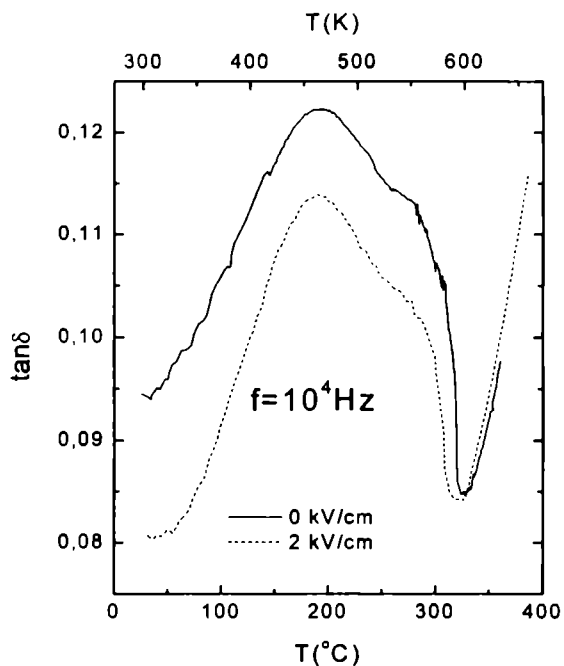
Rys. 9. Temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej polikryształów NBT przy różnym natężeniu pola pomiarowego

Ponadto wraz ze wzrostem natężenia zmiennego pola elektrycznego charakterystyka $\epsilon(T)$ przesuwa się w stronę niższych temperatur. Efekt ten może być wynikiem specyficznego sprzężenia naprężeń mechanicznych indukowanych odkształceniem elektrostrykcyjnym oraz właściwości sprężystych obszarów polarnych. Pole elektryczne deformuje i reorientuje obszary polarne, które z powodu ich właściwości sprężystych nie wracają do swych pierwotnych kształtów. W wyniku tego próbka może znajdować się w stanie permanentnego naprężenia mechanicznego (Suchanicz, 1998a).

Z właściwościami obszarów polarnych można również powiązać wpływ stałego pola elektrycznego na temperaturowe zmiany ϵ oraz $\tan\delta$ dla NBT (Suchanicz, 1999). Stałe pole elektryczne zmniejsza wartości obydwu wielkości głównie w zakresie występowania fazy ferroelektrycznej (rys. 10 i 11).



Rys. 10. Temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej polikryształów NBT przy różnym natężeniu stałego pola elektrycznego



Rys. 11. Temperaturowe zmiany tangensa kąta strat dielektrycznych polikryształów NBT przy różnym natężeniu stałego pola elektrycznego

W miarę wzrostu temperatury efekt ten jest coraz mniejszy, w okolicy temperatury 553 K (280°C) jest zanedbywalnie mały, a uwidacznia się znowu w okolicy T_m (rys. 11). Takie zachowanie się ϵ oraz $\tan\delta$ można tłumaczyć porządkującym działaniem stałego pola elektrycznego na obszary polarne. W tym zakresie temperatur gdzie one są stabilne, stałe pole elektryczne powoduje ich ustawianie w kierunku pola, wzrost oraz łączenie w większe skupiska (kompleksy). Dynamika takich kompleksów w zmiennym polu elektrycznym o niewielkim natężeniu jest mniejsza. Prowadzi to do zmniejszenia mierzonej wartości przenikalności elektrycznej ($\epsilon = \partial P / \partial E$). W miarę wzrostu temperatury, zmniejszają się rozmiary obszarów polarnych oraz ich promień korelacji, a powyżej 553 K (280°C) obszary te przestają być stabilne. Efekty te niwelują porządkujące działanie stałego pola elektrycznego (jego wpływ staje się zanedbywalny w okolicy 553 K (280°C)). Jak już wspomniano wcześniej, maksimum $\epsilon(T)$ w okolicy 593 K (320°C) może być spowodowane procesami relaksacyjnymi, związanymi z reorientacją niestabilnych obszarów polarnych oraz ruchem granic międzyfazowych typu obszary polarne–matryca niepolarna. Stałe pole elektryczne utrudnia przebieg tych procesów, co prowadzi do zmniejszania się wartości ϵ w tym zakresie temperatur (Suchanicz, 1999).

W badaniach dyspersji dielektrycznej w zakresie do 10 MHz nie można pominąć wpływu na zależność $\epsilon'(f)$ i $\epsilon''(f)$ kontaktu powierzchnia próbki – elektroda. Dla próbek półprzewodnikowych w pobliżu metalowej elektrody mogą tworzyć się tzw. bariery Schottky'ego; są to obszary przyelektrodowe o wysokiej pojemności, które silnie wpływają na charakter i właściwości układu zastępczego elektroda–próbka–elektroda. Odpowiedź częstotliwościowa takiego układu może prowadzić do zależności charakterystycznych dla relaksacji Debeya. Materiały ferroelektryczne nierzadko w wysokich temperaturach mogą zachowywać się jak półprzewodniki i pojawianie się barier Schottky'ego jest i w tym przypadku bardzo prawdopodobne. Obserwowana dyspersja dielektryczna w NBT i roztworach stałych na bazie tego związku mogłaby zatem pochodzić także od właściwości kontaktu elektrody z powierzchnią monokryształu lub polikryształu. Tego typu dyspersja nie wykazuje jednak zjawiska histerezy temperaturowej zaobserwowanej w NBT w zakresie temperatur 473–553 K (200–280°C), w którym stwierdzono obecność obszarów polarnych. Ponadto, parametr dyspersji $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ jest rzędu 300–450 (Suchanicz i inni, 1996) a więc jest dalece mniejszy od $\Delta\epsilon$ dla złącz, przyjmujących wartości rzędu kilkudziesięciu tysięcy. Za wewnętrznym, objętościowym źródłem dyspersji przemawia także to, że parametry dyspersji dielektrycznej nie zależały od rodzaju stosowanych elektrod. Można więc sądzić, że o ile źródłem dyspersji w badanych materiałach może być obecność złącz przyelektrodowych, o tyle zachowanie tych złącz w funkcji temperatury zależy od właściwości objętości próbki. Tym samym ewolucja parametrów złącz może odzwierciedlać ewolucję właściwości fizycznych badanych materiałów pod wpływem czynników zewnętrznych, takich jak temperatura i ciśnienie. W szczególności dotyczyłoby to właściwości próbek związanych z występowaniem w nich obszarów polarnych.

3.1.3. Właściwości sprężyste

Efektywność elektromechanicznych aktuatorów przetwarzających sygnał elektryczny w odkształcenie mechaniczne zależy m.in. od wartości modułu Younga materiału użytego do ich wykonania. Dlatego znajomość modułu Younga jest ważna przy projektowaniu takich urządzeń. Wielkość ta jak i współczynniki sprężystości są najczęściej wyznaczone przy użyciu ultradźwięków. Pomiary zostały wykonane techniką pomiaru czasu przebiegu fali ultradźwiękowej o częstotliwości 1MHz dla monokryształów NBT wyhodowanych metodą Czochralskiego.

Komórka elementarna NBT ma w temperaturze pokojowej symetrię romboedryczną z grupą punktową 3m. W tej sytuacji maczyca współczynników sprężystości posiada sześć niezależnych stałych: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} , C_{44} (Fedorov, 1965). Pomiary zostały wykonane w kierunkach krystalograficznych: a, b, c oraz w płaszczyźnie bc (Suchanicz, 2002). Dla tych kierunków zależności pomiędzy gęstością materiału ρ a prędkością v odpowiedniego typu fali oraz współczynnikami sprężystości C przedstawiają się następująco:

– **kierunek a** (fala podłużna oraz dwie fale poprzeczne):

$$\rho v_{L1}^2 = C_{11} \quad (8)$$

$$\rho(v_{S2}^2 + v_{S3}^2) = C_{44} + C_{66} \quad (9)$$

$$\rho^2 v_{S2}^2 v_{S3}^2 = C_{44} C_{66} - C_{14}^2 \quad (10)$$

– **kierunek b** (fala poprzeczna, fala quasipodłużna oraz fala quasipoprzeczna):

$$\rho v_{S1}^2 = C_{66} \quad (11)$$

$$\rho(v_{QL2}^2 + v_{QS3}^2) = C_{11} + C_{44} \quad (12)$$

$$\rho^2 v_{QL2}^2 v_{QS3}^2 = C_{11} C_{44} - C_{14}^2 \quad (13)$$

– **kierunek c** (fala podłużna oraz dwie fale poprzeczne):

$$\rho v_{L1}^2 = C_{33} \quad (14)$$

$$\rho(v_{S2}^2 + v_{S3}^2) = 2C_{44} \quad (15)$$

$$\rho^2 v_{S2}^2 v_{S3}^2 = C_{44}^2 \quad (16)$$

– **płaszczyzna bc** (fala poprzeczna, fala quasipodłużna oraz fala quasipoprzezna):

$$\rho v_{S3}^2 = \frac{1}{2}(C_{66} + C_{44}) + C_{14} \quad (17)$$

$$\rho(v_{QL2}^2 + v_{QS1}^2) = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{33}) + C_{44} - C_{14} \quad (18)$$

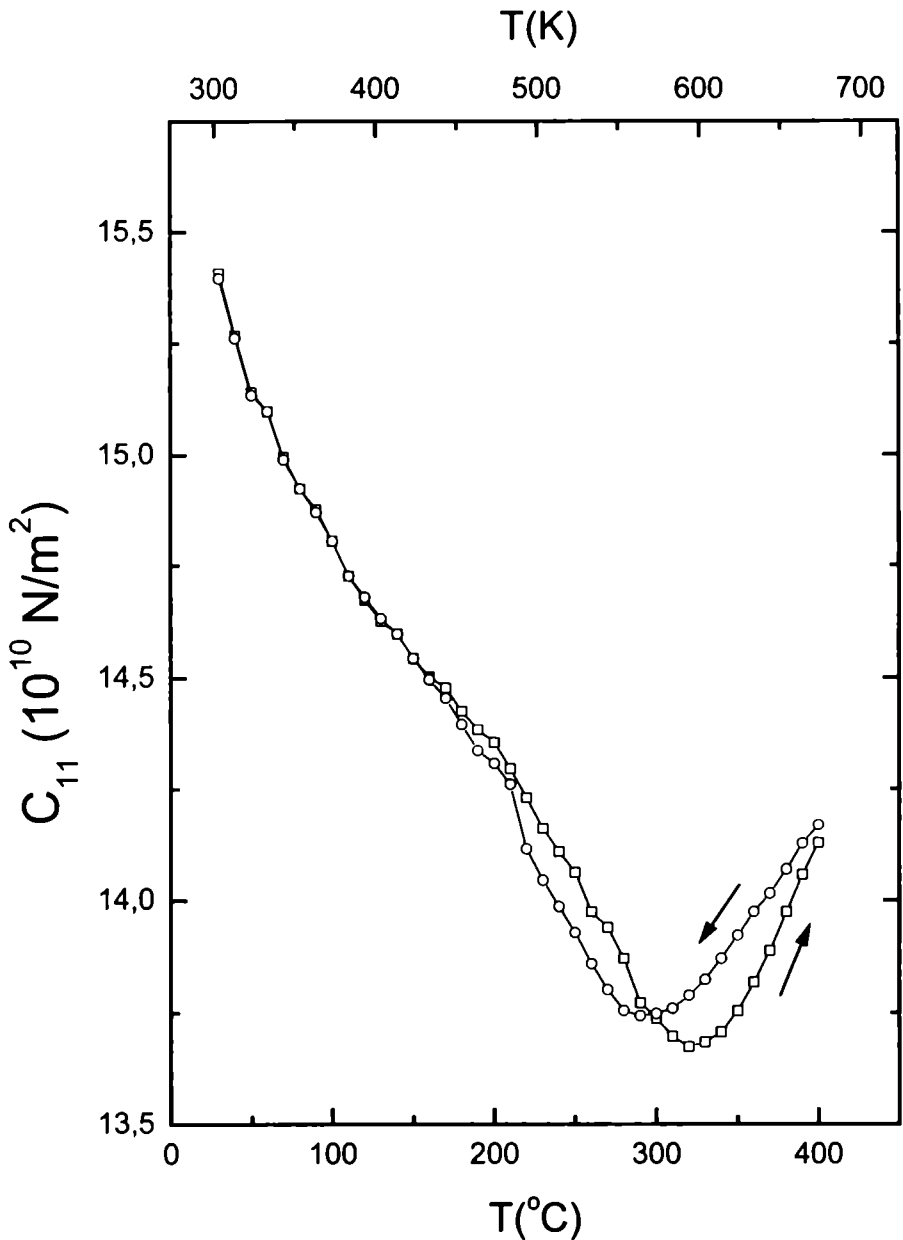
$$\begin{aligned} \rho^2 v_{QL2}^2 v_{QS1}^2 = & \frac{1}{4}(C_{11} + C_{44} - 2C_{14})(C_{33} + C_{44}) - \\ & - \frac{1}{4}(C_{13} - C_{14} + C_{44})^2 \end{aligned} \quad (19)$$

Wartości C_{ij} w temperaturze pokojowej, wyliczone na podstawie relacji 8–19, zostały zaprezentowane w tabeli 2. Zbliżone wartości stałych C_{11} i C_{33} oraz C_{44} i C_{66} wskazują na niewielką dystorsję fazy romboedrycznej NBT. Jest to zgodne z wynikami badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (kąąt komórki elementarnej jest mniejszy od 90° o kilka minut [Suchanicz i Kwapulinski, 1995]). Korzystając z wyliczonych wartości C_{ij} oraz z wzorów obowiązujących dla kryształów romboedrycznych (Nye, 1957) wyliczono współczynniki sztywności S_{ij} , moduły Younga oraz ściśliwość objętościową (tabela 2).

Tabela 2. Współczynniki sprężystości, współczynniki sztywności, moduły Younga oraz ściśliwość objętościowa monokryształu NBT w temperaturze pokojowej

Współczynniki sprężystości ($\times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$)	
C_{11}	15.39
C_{12}	1.87
C_{13}	5.21
C_{14}	-0.17
C_{33}	16.81
C_{44}	8.23
$C_{66}=1/2(C_{11}-C_{12})$	6.76
Współczynniki sztywności ($\times 10^{11} \text{ N}^{-1}\text{m}^2$)	
S_{11}	0.74
S_{12}	-0.14
S_{13}	-0.22
S_{14}	0.02
S_{33}	0.73
S_{44}	1.22
$S_{66}=2(S_{11}-S_{12})$	0.88
Moduły Younga ($\times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$)	
wzdłuż osi a	13.8
wzdłuż osi b	13.8
wzdłuż osi c	13.7
Ściśliwość objętościowa ($\times 10^{-12} \text{ N}^{-1}\text{m}^2$)	10.5

Na temperaturowej zależności współczynnika sprężystości C_{11} występuje anomalia w okolicy temperatury 473 K (200°C), związana z zanikiem fazy ferroelektrycznej oraz rozmyte minimum w okolicy temperatury 593 K (320°C), korespondującej z T_m (rys. 12).



Rys. 12. Temperaturowa zależność stałej sprężystości C_{11} monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego

Dla temperatur wyższych od 533 K (260°C) w pomiarach uwzględniono symetrię tetragonalną materiału. W wielu przypadkach anomalie danych otrzymanych w pomiarach ultradźwiękowych są efektem dynamicznym i nie są związane z przemianą fazową (Scott i Ledbetter, 1997). Anomalie tego typu mogą być związane np. z procesami relaksacyjnymi, wywołanymi wakansjami tlenowymi lub dynamiką ścian domenowych. W przypadku NBT rozmyte maksimum temperaturowej zależności C_{11} może być związane z wspomnianymi już wcześniej procesami relaksacyjnymi wywołanymi elektromechanicznymi oddziaływaniami pomiędzy obszarami polarnymi a niepolarną matrycą (tj. z dynamiką ścian międzyfazowych). Zwraca uwagę znaczna histereza temperaturowa lokalnego minimum zależności $C_{11}(T)$, związana z istnieniem naprężeń mechanicznych w obszarze współistnienia faz. Taką samą histerezę temperaturową obserwuje się m.in. dla ϵ (Suchanicz, 2001), odkształcenia elektrostrykcyjnego (Suchanicz i inni, 1988), dwójłomności (Isupov i inni, 1984), kąta wygaszania pomiędzy domenami (rozdz. 3.1.4) itd. Występowanie identycznej histerezy temperaturowej wielu wielkości (w tym wielkości związanych z występowaniem w materiale naprężeń mechanicznych) może świadczyć o tym, że ww. naprężenia mają duży wpływ na właściwości NBT.

Gęstość energii odkształcenia, określana jako ilość energii przypadająca na jednostkę masy jaką dostarcza aktuator, jest dana następującym wzorem:

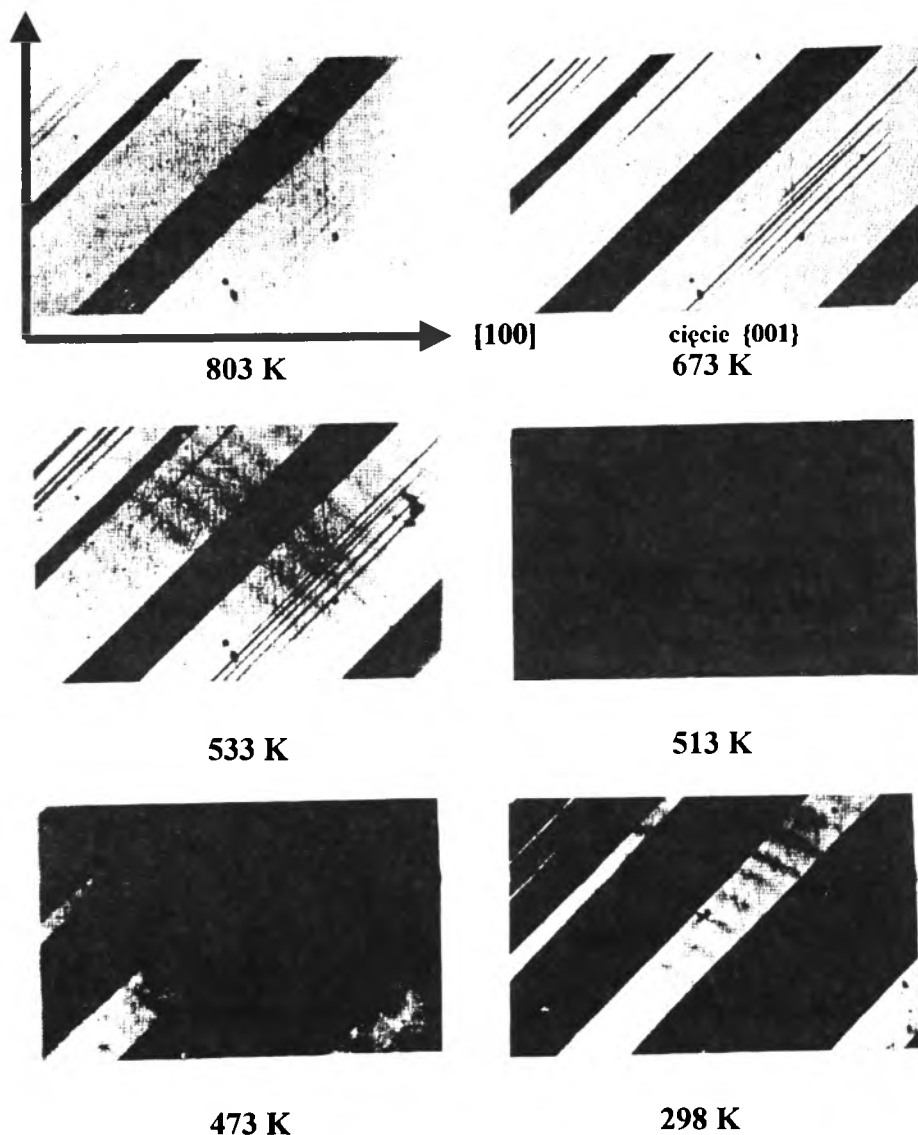
$$g_{\max} = \eta_{\max}^2 Y / 2\rho \quad (20)$$

gdzie η_{\max} jest maksymalnym odkształceniem indukowanym polem elektrycznym, Y – modułem Younga a ρ – gęstością materiału. Energia ta powinna być możliwie duża. Biorąc pod uwagę gęstość materiału, moduł Younga oraz odkształcenie indukowane polem elektrycznym dla monokryształu NBT oraz ceramiki PZT, odpowiednio: $\sim 6 \text{ g/cm}^3$ w porównaniu z $\sim 8 \text{ g/cm}^3$, $\sim 140 \text{ GPa}$ w porównaniu z $\sim 65 \text{ GPa}$, $\sim 0.10\%$ w porównaniu z $\sim 0.13\%$ otrzymuje się gęstość energii odkształcenia 11 J/kg oraz $\sim 7 \text{ J/kg}$. Wynika z tego, że ten parametr charakteryzujący jakość przetwornika elektromechanicznego osiąga większą wartość dla NBT niż dla PZT.

3.1.4. Struktura domenowa

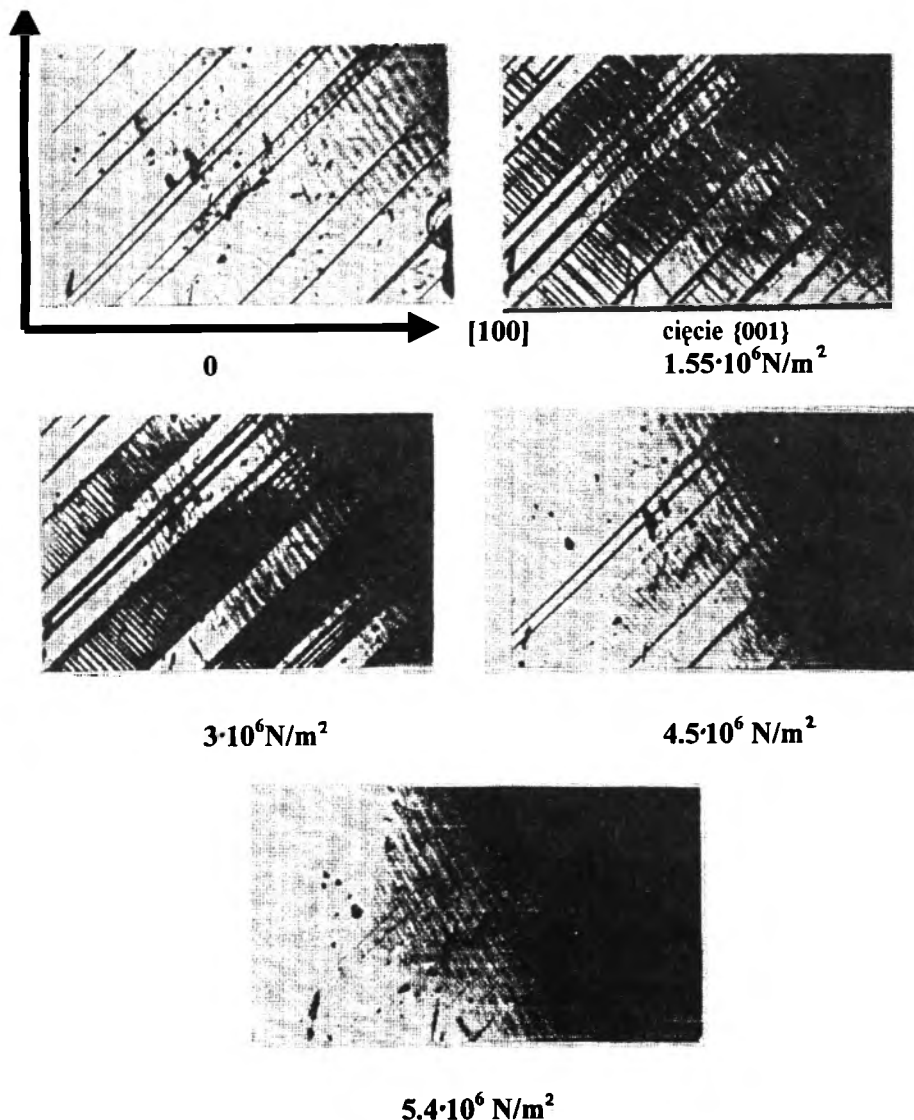
Temperaturowe zmiany struktury domenowej pod mikroskopem polaryzacyjnym (Kruzina, Duda i Suchanicz, 2001) obserwowano w monokryształach NBT wyhodowanych metodą Czochralskiego. Użyto próbek wyciętych i wypolerowanych o grubości 0.2 mm [cięcie (001)]. Umieszczono je w specjalnie do tego celu skonstruowanym termostacie umożliwiającym uzyskanie temperatury do 873 K (600°C). Konstrukcja termostatu umożliwiała również przyłożenie do próbki

ciśnienia osiowego do 100 barów. Próbkę obserwowaną pomiędzy skrzyżowanymi nikolami w temperaturach powyżej 813 K (540°C) jest ciemna i optycznie izotropowa co świadczy o symetrii regularnej materiału w tym zakresie temperatur. Przy temperaturze około 813 K (540°C), w której zachodzi przemiana fazowa do fazy tetragonalnej pojawia się struktura bliźniacza prostopadła do płaszczyzny (001) reprezentowana przez dwa stany zorientowane odseparowane koherentnymi ścianami typu (110) – rys. 13.



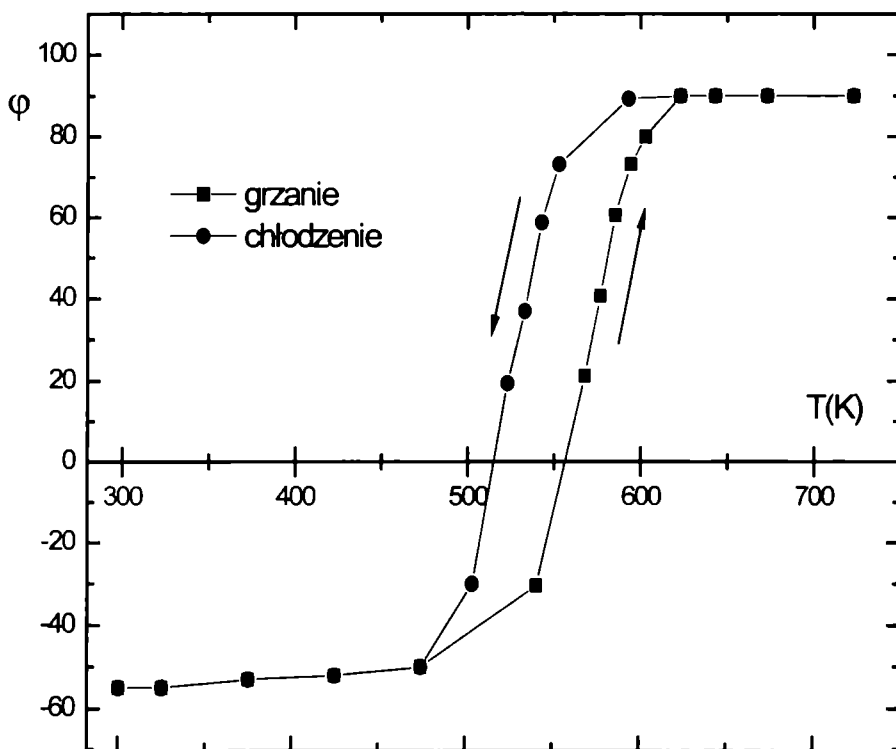
Rys. 13. Temperaturowe zmiany struktury domenowej monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego

Jednolite wygaszanie pozycji każdej domeny koresponduje z pseudoregularnym kierunkiem [100], co jest typowe dla symetrii regularnej. Z powodu różnicy orientacji optycznych indykatrys możliwy jest kontrast optyczny pomiędzy sąsiadującymi domenami. Brak anomalii przenikalności elektrycznej w okolicy 813 K (540°C), charakter struktury domenowej będącej w zgodności z uzyskaną z teorii grup symetrią a także zmiana struktury domenowej pod wpływem ciśnienia osiowego (rys. 14) świadczą o występowaniu przemiany fazowej $m3m \rightarrow 4/mmm$, która ma naturę przemiany ferroelastycznej.



Rys. 14. Wpływ ciśnienia osiowego przyłożonego w kierunku [100] w temperaturze 773 K (500°C) na strukturę domenową monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego

W miarę wzrostu nacisku osiowego kryształ przechodzi stopniowo w stan monodomenowy (rys. 14). Orientacja ścian domenowych praktycznie nie ulega zmianie w miarę obniżania temperatury (rys. 13). Jednak od temperatury około 623 K (350°C), występują zmiany wygaszania pozycji każdej domeny w stosunku do pseudoregularnego kierunku [100]. Prowadzi to do zmniejszania się kąta pomiędzy rzutem osi optycznej indykatrysy w sąsiadujących domenach na płaszczyznę (001). W temperaturze około 513 K (240°C) kryształ staje się optycznie izotropowy (tzn. jest ciemny w każdej pozycji skrzyżowanych nikoli). Jest to tzw. punkt *izotropizacji*. Przy dalszym obniżaniu temperatury kontrast pomiędzy domenami pojawia się znowu, lecz jest przeciwny niż kontrast powyżej 513 K (240°C) – jasne domeny stają się domenami ciemnymi i na odwrót. W miarę obniżania temperatury są kontynuowane zmiany orientacji indykatrys, które znikają przy temperaturze około 423 K (150°C) – rys. 15.



Rys. 15. Temperaturowa zależność kąta wygaszania ϕ pomiędzy sąsiadującymi domenami monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego.

W temperaturze pokojowej wygaszanie pozycji każdej domeny różni się od oczekiwanego dla symetrii romboedrycznej. Kąt wygaszania ϕ pomiędzy sąsiadującymi stanami orientacyjnymi (domenami) wykazuje dużą histerezę temperaturową (~ 50 K – rys. 15). W procesie grzania punkt *izotropizacji* znajduje się

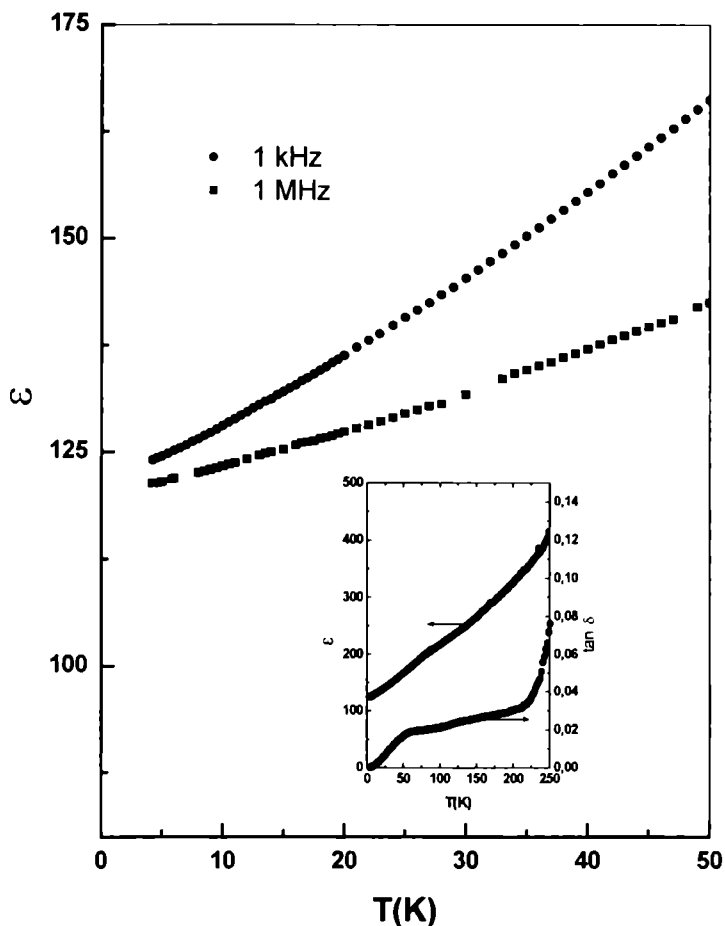
w temperaturze ~ 563 K ($\sim 290^\circ\text{C}$). Całkowita zmiana kąta φ pomiędzy sąsiadującymi domenami wynosi $\sim 140^\circ$. Obserwowana temperaturowa zależność kąta φ koreluje z otrzymaną dla dwójłomności, która również wykazuje dużą histerezę temperaturową oraz zmienia znak w punkcie *izotropizacji* (Isupov i inni, 1984). Prezentowane wyniki są jakościowo identyczne dla próbek z różnych hodowli. Różnice dotyczą jedynie całkowitej zmiany kąta φ . Temperaturowa zależność kąta φ podobnie jak inne wielkości wykazują stosunkowo dużą histerezę temperaturową, którą należy tłumaczyć rolą naprężeń mechanicznych spowodowanych istnieniem obszarów polarnych w niepolarnej matrycy.

3.2. Zakres temperatur niskich

Informacji istotnych dla wyjaśnienia natury obserwowanych w materiałach zjawisk mogą dostarczyć badania niskotemperaturowe. Zawężając problem do ferroelektryków, z badań tych wynika, że klasyczne ferroelektryki wykazują zwykle debajowskie zachowania, natomiast w ferroelektrykach z rozmytą przemianą fazową obserwuje się zachowania podobne do występujących w materiałach szklistych (Ackerman i inni, 1981). W niemetalicznych materiałach krystalicznych pomiędzy 8 a 17 K występuje zwykle maksimum przewodnictwa cieplnego λ , a powyżej tego maksimum λ maleje zgodnie z prawem Eikensa ($\lambda \sim 1/T$). Natomiast charakterystycznymi właściwościami cieplnymi materiałów szklistych są: plateau przewodnictwa cieplnego $\lambda(T)$ oraz rozmyte maksimum ciepła właściwego C_{expt} w okolicy temperatury 10 K. Podobne zachowania wykazują ferroelektryki z rozmytą przemianą fazową, lecz dla nich ww. anomalie są zwykle słabiej wyrażone i występują w nieco wyższych temperaturach. W materiałach szklistych ciepło właściwe i przewodnictwo cieplne są odpowiednio liniową i kwadratową funkcją temperatury poniżej 1 K. Natomiast przenikalność elektryczna silnie zależy od temperatury oraz częstotliwości pola pomiarowego i przechodzi przez minimum poniżej 1 K.

3.2.1. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej

Temperaturową zależność przenikalności elektrycznej oraz strat dielektrycznych polikrystalicznego i monokrystalicznego NBT przedstawiono odpowiednio na rys. 16 i 17 (Suchanicz i inni, 1998; 2000).

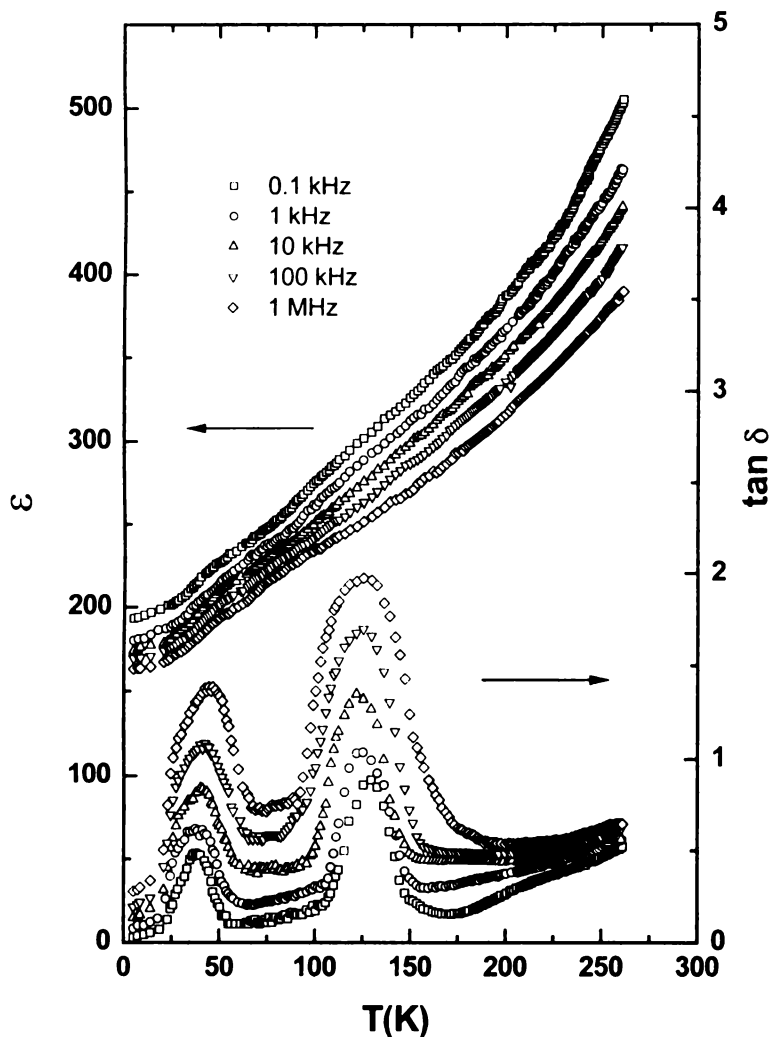


Rys. 16. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów NBT. Na wstawce pokazano temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat dielektrycznych dla całego badanego zakresu temperatur

Obserwuje się silną zależność przenikalności elektrycznej zarówno od temperatury jak i od częstotliwości pola pomiarowego podobnie jak w materiałach szklistych. Widoczne są dwa lokalne maksima (rys. 17) na temperaturowej zależności strat dielektrycznych $\tan\delta(T)$: pierwsze w okolicy 30–50 K (zależne od częstotliwości) i drugie w okolicy 125 K (niezależne od częstotliwości). Pochodzenie tego drugiego maksimum nie jest dostatecznie zrozumiałe. Anomalie temperaturowej zależności $\tan\delta$ (~20–100 K) zaobserwowano w wielu czystych i domieszkowanych materiałach perowskitowych, mimo że w materiałach tych nie obserwuje się przemian fazowych w tym zakresie temperatur (Bidault i inni, 1995). Jednak prezentowana w literaturze interpretacja wyników zmienia się wraz ze zmianą składu chemicznego perowskitu ABO_3 . Wyniki badań zaprezentowane w pracy Bidaulta i innych (1995) sugerują, że niskotemperaturowe anomalie $\tan\delta(T)$ w perowskitach mogą mieć naturę polaronową. Zgodnie z tymi wynikami

jest bardzo prawdopodobne, że niskotemperaturowe maksima są związane z lokalizacją polaronów na defektach. Maksimum strat dielektrycznych w 30–50 K (rys. 17) przesuwa się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego. Częstotliwościowa zależność części urojonej przenikalności elektrycznej wykazuje prawie debajowskie zachowanie, wskazując, że relaksacja dielektryczna może mieć jeden czas relaksacji. Ten czas relaksacji pochodzący od częstotliwościowych zmian strat dielektrycznych opisany jest prawem Arrheniusa:

$$\tau = \tau_0 \exp(W/kT) \quad (21)$$

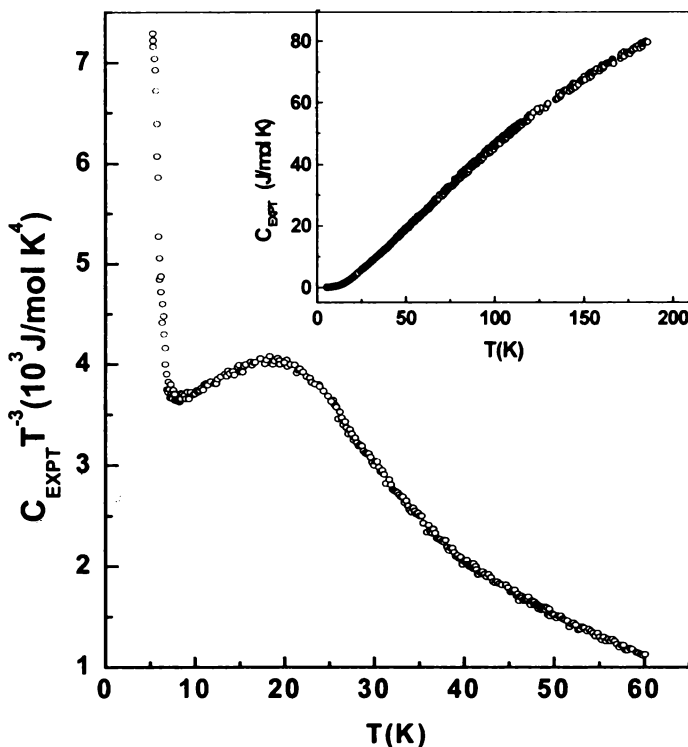


Rys. 17. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat dielektrycznych monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego

Wyliczona dla NBT energia aktywacji W wynosi około 70 meV, a τ_0 ma wartość około 10^{-14} s. Wartość τ_0 znajduje się pomiędzy wartościami charakterystycznymi dla fononów ($\sim 10^{-12}$ s) a wartościami charakterystycznymi dla swobodnych elektronów ($\sim 10^{-16}$ s). Natomiast energia aktywacji 0.070 eV jest znacznie mniejsza od przewidzianej dla przeskoków jonów (0.2–1 eV) a jest zbliżona do otrzymanej z modelu polaronu. Słabo związany z siecią elektron (polaron) może dawać wkład do relaksacji dielektrycznej. Istnienie defektów punktowych również może prowadzić do powstania oddziaływań o charakterze relaksacyjnym pomiędzy nimi a ścianami domenowymi w zakresie niskich częstotliwości. Jest również bardzo prawdopodobna lokalizacja swobodnych ładunków na ścianach domenowych.

3.2.2. Temperaturowa zależność ciepła właściwego

Rezultaty pomiarów ciepła właściwego C_{expt} monokryształów NBT (Suchanicz i Drulis, 1997) pokazano na rysunku 18. Wartość $C_{\text{expt}} T^{-3}$ rośnie z obniżaniem temperatury, a w zakresie temperatur $10 \text{ K} < T < 25 \text{ K}$ występuje rozmyte maksimum. Natomiast dla zakresu temperatur poniżej $\sim 10 \text{ K}$, C_{expt} jest w przybliżeniu linią prostą. Oznacza to, że ciepło właściwe NBT wykazuje niedebajowskie cechy.



Rys. 18. Temperaturowa zależność ciepła właściwego monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux*. Na wstawce pokazano to samo dla całego badanego zakresu temperatur

Dane eksperymentalne dotyczące ciepła właściwego są zwykle analizowane na podstawie wyrażenia:

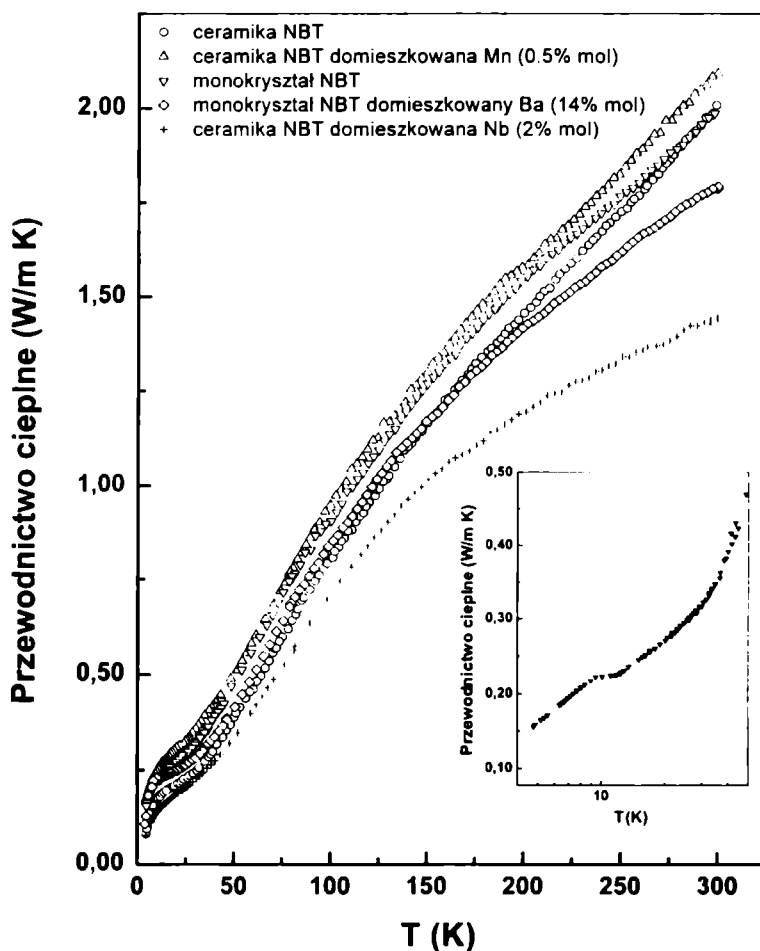
$$C_{\text{expt}}(T) = C_{LT} + C_D(\Theta_D, T) + C_E(\Theta_E, T) \quad (22)$$

gdzie: $C_{LT} = AT$ (A – stała) reprezentuje anomalną niskotemperaturową część ciepła właściwego (tzw. człon liniowy), C_D reprezentuje wyrażenie Debyea (θ_D jest temperaturą Debyea), a C_E jest wyrażeniem Einsteina dla ciepła właściwego dla N_E oscylatorów z temperaturą Einsteina θ_E . Odstępstwo $C_{\text{expt}}(T)$ od debajowskiej zależności (pojawianie się rozmytego maksimum na wykresie $C_{\text{expt}}T^3(T)$) może być związane z dodatkowym wkładem niskoczęstotliwościowych modów, opisanych trzecim składnikiem w wyrażeniu (22). Jeżeli założyć, że ten dodatkowy wkład pochodzi od pojedynczego modu, wartość jego częstotliwości f_E jest związana z T_m na wykresie $C_{\text{expt}}T^3(T)$ wzorem: $T_m = 1/3 f_E$. Zgodnie z tym wzorem, maksimum ciepła właściwego NBT na wykresie $C_{\text{expt}}T^3(T)$ w pobliżu temperatury 18 K może być związane ze wzrostem gęstości stanów fononowych w pobliżu częstotliwości 38 cm^{-1} . Dla wyższych temperatur (w których występuje rozmyte maksimum), wkład składnika C_{LT} jest zanedbywalnie mały i wyrażenie (22) sprowadza się do dwóch składników. Dopasowując dane eksperymentalne do tego wyrażenia otrzymuje się temperaturę Debyea $\theta_D = 180 \text{ K}$ oraz częstotliwość einsteinowskiego modu $f_E = 51 \text{ cm}^{-1}$. Częstotliwość fononu odpowiadająca temperaturze Debyea (180 K) wynosi 125 cm^{-1} . Z badań rozpraszania ramanowskiego NBT otrzymano wartość 130 cm^{-1} (Zhang i inni, 1986). Natomiast otrzymana w niniejszych obliczeniach wartość $f_E = 51 \text{ cm}^{-1}$ jest w bardzo dobrej zgodności z wartością 52 cm^{-1} otrzymaną w wyżej cytowanych badaniach rozpraszania ramanowskiego. Dopasowując dane eksperymentalne ciepła właściwego NBT zgodnie z wyrażeniem (22) dla większej ilości modów debajowskich i einsteinowskich (Drulis i Suchanicz, 2000) otrzymuje się temperaturę Debyea $\theta_D = 210 \text{ K}$ (148 cm^{-1}) oraz temperaturę Einsteina $\theta_E = 76,3 \text{ K}$ ($53,9 \text{ cm}^{-1}$). Obydwie wartości są zbliżone do otrzymanych w badaniach rozpraszania ramanowskiego. Ta zgodność może być dowodem na to, że niskoczęstotliwościowe rozpraszanie ramanowskie odzwierciedla realną część gęstości stanów wibracyjnych. Porównanie danych eksperymentalnych rozpraszania ramanowskiego, rozpraszania neutronów oraz niskotemperaturowych ciepła właściwego sugeruje, że także dla innych materiałów szklistych widma rozpraszania ramanowskiego odzwierciedlają całkowitą funkcję gęstości stanów (Fontana i inni, 1990; Malinovsky i inni, 1990; Achibad i inni, 1993).

3.2.3. Temperaturowa zależność przewodnictwa cieplnego

Stałoprądowe przewodnictwo NBT oraz wszystkich materiałów na jego bazie, których wyniki badań są prezentowane w niniejszej pracy, w temperaturze pokojowej jest rzędu $10^{-11} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. W takim przypadku, zgodnie ze związkiem Wiedemanna-Franza, wkład elektronów swobodnych do zjawisk cieplnych dla temperatur poniżej temperatury pokojowej jest zanedbywalnie mały. Dlatego np. niskotemperaturowe przewodnictwo cieplne ma naturę głównie fononową.

Temperaturowe zależności (4,2–300 K) przewodnictwa cieplnego czystego NBT domieszkowanego barem, manganem oraz niobem przedstawiono na rysunku 19 (Suchanicz i inni, 1998; 2000).



Rys. 19. Temperaturowa zależność przewodnictwa cieplnego polikryształów NBT, monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego, domieszkowanych polikryształów NBT oraz domieszkowanych monokryształów NBT. Na wstawce pokazano rozszerzoną część tej zależności dla monokryształów NBT

W zakresie temperatur $4.2 < T < 7$ K, dane eksperymentalne spełniają zależność $\lambda \sim T^n$, gdzie $n=1.85$; 1.84 ; 1.85 i 1.82 odpowiednio dla czystego NBT, domieszkowanego Ba, domieszkowanego Mn oraz domieszkowanego Nb. Wartości tych wykładników są bliskie 2 charakterystycznej dla materiałów szklistych. Wzrost przewodnictwa cieplnego w tym zakresie temperatur może być spowodowany wzrostem liczby fononów. Powyżej temperatury około 7 K nachylenie krzywych maleje i w zakresie temperatur ~ 7 K $< T < 30$ K obserwuje się bardzo słabą zależność temperaturową λ (jest bliska tzw. plateau) z $\lambda \approx 0.25$; 0.21 ; 0.26 i 0.18 W/mK odpowiednio dla czystego NBT oraz domieszkowanego Ba, Mn i Nb. Powyżej temperatury około 30 K przewodnictwo cieplne rośnie ponownie, lecz znacznie wolniej niż T^2 . Ten wzrost przewodnictwa cieplnego wydaje się być związany z szybkim wzrostem ciepła właściwego w tym zakresie temperatur (Suchanicz i Drulis, 1997; Drulis i Suchanicz, 2000). Wartości przewodnictwa cieplnego są podobne do obserwowanych w materiałach szklistych. Pomiary ciepła właściwego czystego NBT (rozdz. 3.2) oraz domieszkowanego barem (Drulis i Suchanicz, 2000) wykazują anomalię w tym samym zakresie temperatur, w którym występują plateau w zależnościach $\lambda(T)$.

Zgodnie z kinetyczną teorią transportu ciepła przewodnictwo cieplne może być opisane następującym wzorem:

$$\lambda = 1/3 C_v \vartheta l \quad (23)$$

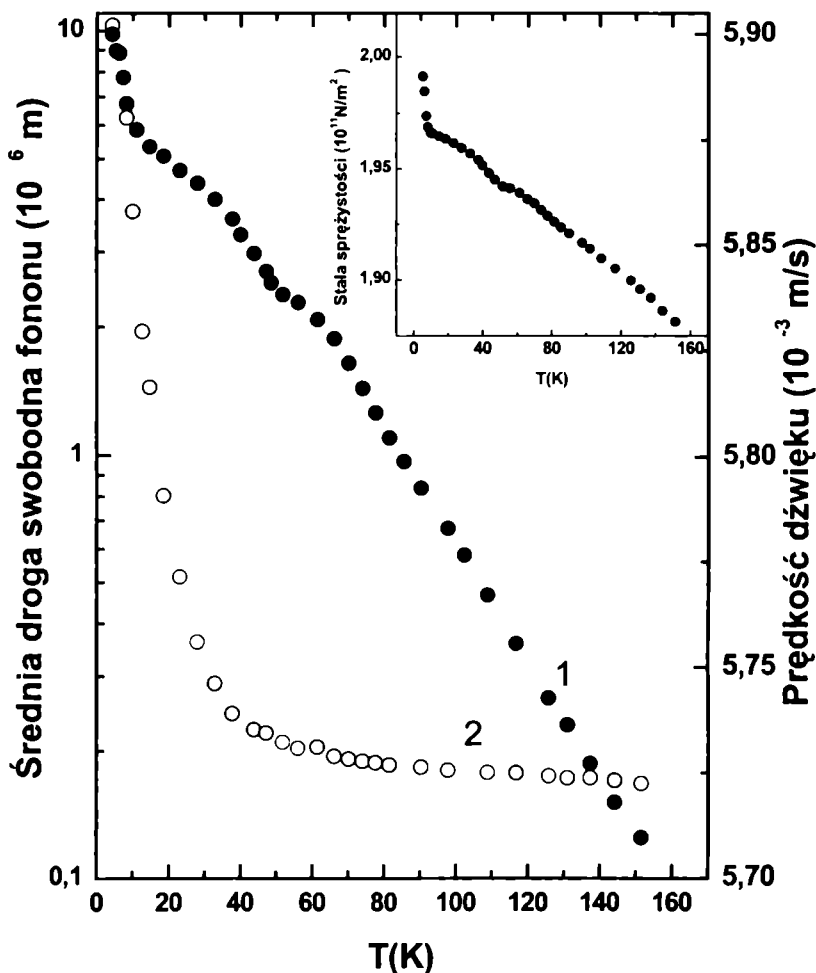
gdzie λ – przewodnictwo cieplne, C_v – ciepło właściwe przypadające na jednostkę objętości, ϑ – średnia prędkość dźwięku, a l – średnia droga swobodna fononu. Temperaturową zależność średniej prędkości dźwięku dla ceramicznego NBT wyznaczoną z dodatkowych pomiarów ultradźwiękowych (Suchanicz i inni, 1998) przedstawiono na rys. 20.

Na rysunku tym zamieszczono również wyznaczoną z wyrażenia (23) średnią drogę swobodną fononu $l(T)$ oraz wyznaczoną z wzoru $\vartheta = \sqrt{C_L / \rho}$ (ρ jest gęstością próbki) temperaturową zależność współczynnika sprężystości C_L dla fali podłużnej. Anomalia zależności $l(T)$ występuje w zakresie temperatur, w którym zaobserwowano nietypowe zachowania wielkości cieplnych. Średnia droga swobodna fononów gwałtownie rośnie w tym zakresie temperatur. Dodatkowa mała anomalia $\vartheta(T)$ jest widoczna w okolicy temperatury 55 K. W okolicy tej temperatury zaobserwowano również nieznaczne anomalie parametrów komórki elementarnej (Jones i Thomas, 2001).

Korzystając z prędkości dźwięku dla fali podłużnej (ϑ_L) oraz prędkości dźwięku dla fali poprzecznej (ϑ_s) w temperaturze 5 K wyznaczono tzw. *elastyczną* temperaturę Debyea:

$$\Theta_D^{\text{elast}} = h/k (3RN_0\rho/4\pi M)^{1/3} (1/3 \vartheta_L^3 + 2/3 \vartheta_s^3)^{-1/3} \quad (24)$$

gdzie h – stała Plancka, k – stała Boltzmana, R – liczba cząsteczek przypadających na komórkę elementarną, N_0 – liczba Avogadra, a M – masa cząsteczkowa. Wartość wyznaczonej *elastycznej* temperatury Debyea $Q_D^{\text{elast}} = 190$ K jest nieznacznie większa od wyznaczonej w pomiarach kalorymetrycznych.



Rys. 20. Temperaturowa zależność średniej prędkości dźwięku (1) oraz średniej drogi swobodnej fononu (2) polikryształów NBT. Pionowa skala z lewej strony jest skalą logarytmiczną. Na wstawce pokazano temperaturową zależność współczynnika sprężystości dla fali podłużnej polikryształów NBT

Niskotemperaturowe właściwości NBT zaprezentowane w tym rozdziale wykazują anomalie charakterystyczne dla materiałów szklistych. Obserwuje się następujące anomalie: bardzo słabo zależne od temperatury tzw. plateau na wykresie $\lambda(T)$, rozmyte maksimum na wykresie ciepła właściwego $C_{\text{expt}}T^{-3}(T)$ oraz silną zależność przenikalności elektrycznej od temperatury i częstotliwości. Domieszkowanie monokrystalicznego lub polikrystalicznego NBT różnymi jonami

(Ba, Mn, Nb) ma bardzo niewielki wpływ na temperaturową zależność przewodnictwa cieplnego i ciepła właściwego, a występowanie plateau na wykresie $\lambda(T)$ oraz rozmytego maksimum na wykresie $C_{\text{expt}}T^{-3}(T)$ wydaje się być właściwością materiału. Ponieważ te niedebajowskie zachowania obserwuje się zarówno w monokryształach jak i w polikryształach, można wnioskować, że nie są one spowodowane przez granice ziaren ani przez podobne im defekty struktury lecz są właściwością materiału. Występowanie plateau na wykresie $\lambda(T)$ oraz maksimum na wykresie $C_{\text{expt}}T^{-3}(T)$ w materiałach szklistych wiąże się z silnym, zależnym od częstotliwości, rozpraszaniem fononów (Ackerman i inni, 1981). Rozpraszanie fononów w badanych próbkach nie może być raczej związane z występowaniem domen ferroelektrycznych ponieważ wartości przewodnictwa cieplnego w zakresie temperatur gdzie obserwuje się anomalie właściwości cieplnych są około 100 razy mniejsze od obserwowanych dla innych ferroelektryków. Anomalie temperaturowej zależności prędkości dźwięku oraz strat dielektrycznych w okolicy temperatury 55 K wskazują na tę temperaturę jako charakterystyczną dla NBT. Wydaje się jednak, że anomalii tych nie należy wiązać z dodatkową przemianą fazową a raczej z dynamiką procesów relaksacyjnych.

4. Wpływ nacisku osiowego na właściwości dielektryczne i ferroelektryczne $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

4.1. Monokrystały

Deformacja spontaniczna komórki elementarnej e zdefiniowana w rozdz. 2.1, mająca miejsce podczas przemiany fazowej tworzy naprężenia δ , które są proporcjonalne do modułu Younga Y :

$$\delta = eY \quad (25)$$

Spróbujmy odpowiedzieć na pytanie, jak się ma wartość tego naprężenia do wartości przykładanego nacisku osiowego. Moduł Younga dla monokrystału NBT wynosi $Y = 1.38 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ (rozdz. 3). Wstawiając tę wartość oraz wartość deformacji spontanicznej e (~ 0.002 ; Suchanicz i Kwapulinski, 1995) do wzoru (25) otrzymuje się $\delta \approx 2 \times 10^8 \text{ Pa} \approx 2 \text{ kbar}$. Wartość ta jest porównywalna z maksymalną wartością nacisku (1.5 kbar) użytego w eksperymencie. Oznacza to, że nacisk użyty w eksperymencie może wpływać na przebieg przemiany fazowej w NBT. Podobnego rzędu naprężenie występuje podczas przemiany fazowej w ceramice BaTiO_3 (Jaffe i inni, 1974).

Temperaturową zależność ϵ dla różnych wartości nacisku osiowego monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego przedstawiono na rys. 21.

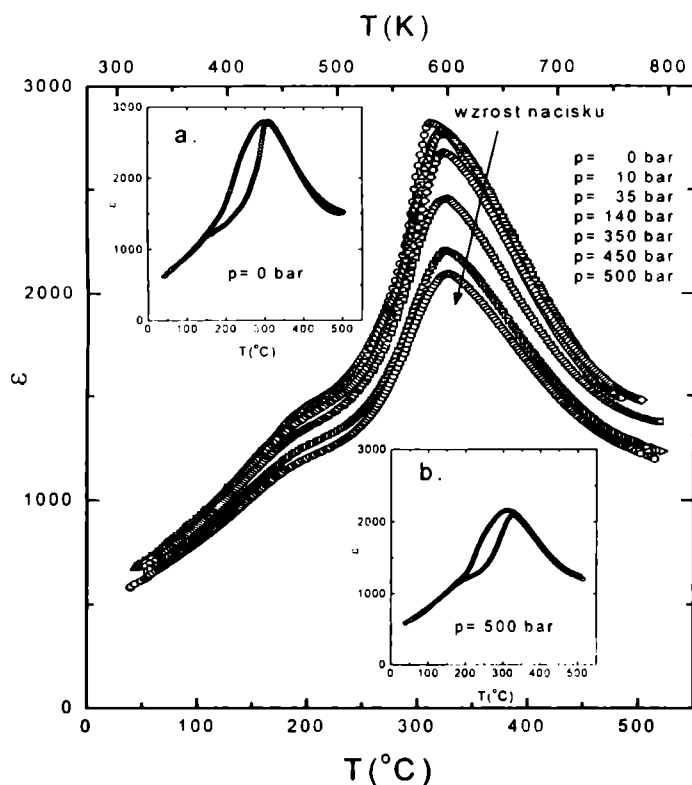
Nacisk osiowy był przykładany równolegle do pola pomiarowego (Suchanicz, 2001). W miarę wzrostu nacisku ϵ_m zmniejsza się, maksimum $\epsilon(T)$ ulega rozmyciu, T_m przesuwa się w stronę wyższych temperatur i zmniejsza się histereza temperaturowa, co może sugerować zmianę charakteru przemiany fazowej w kierunku przemiany drugiego rodzaju.

Jak wspomniano już wcześniej, w NBT nie występuje strukturalna przemiana fazowa w okolicy temperatury T_m . Najszybsze przechodzenie fazy romboidalnej w fazę tetragonalną następuje w okolicy 553–573 K (280–300°C), gdzie obserwuje się anomalie ciepła właściwego (Suchanicz i inni, 1997) oraz występuje silny wzrost ϵ (rys. 21). Bardziej dokładnie temperaturę przemiany fazowej można określić z zależności pochodnej ϵ względem temperatury aniżeli z samej zależności $\epsilon(T)$. Zależność tę wyznaczono dla każdej serii danych $\epsilon(T, p)$.

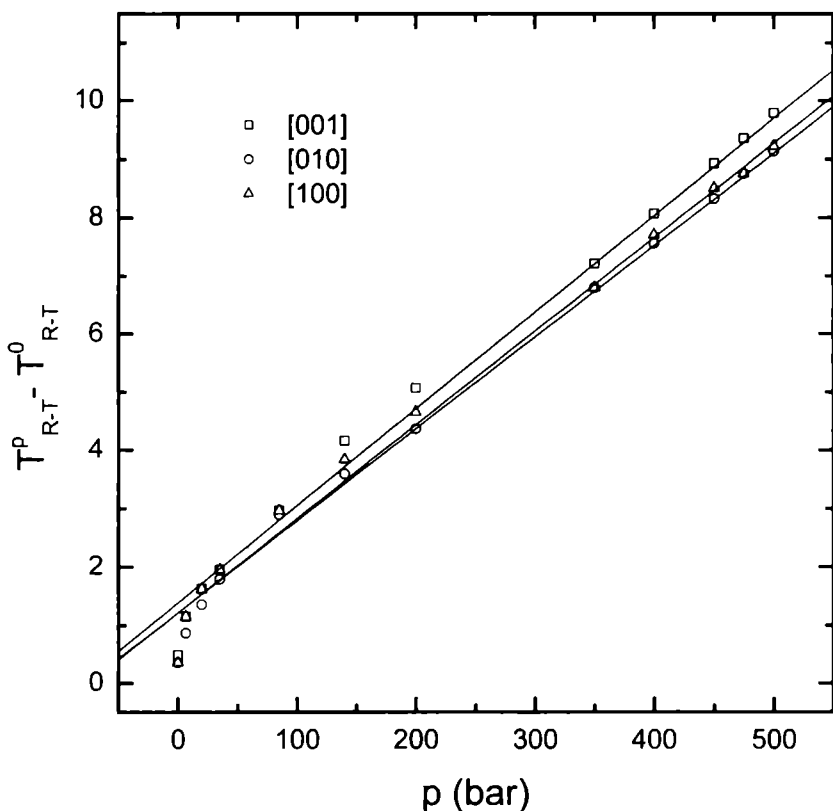
Temperatura T_{R-T} , odpowiadająca przemianie fazowej fazy romboedrycznej w fazę tetragonalną, koresponduje z maksymalną wartością $\epsilon(T)$. W ten sposób otrzymano temperaturę przemiany fazowej odpowiadającą poszczególnym wartości przyłożonego nacisku osiowego. Przesunięcie temperatury przemiany fazowej ($T_{R-T}^p - T_{R-T}^0$) spowodowane przyłożeniem nacisku p w kierunku głównych osi krystalograficznych (T_{R-T}^0 oznacza temperaturę przemiany fazowej przy $p=0$ bar) jest liniowe (rys. 22) i może być opisane następującym równaniem:

$$T_{R-T}^p = T_{R-T}^0 + \gamma_i p_i \quad (26)$$

gdzie p_i – nacisk, $i=1,2,3$ (trzy główne kierunki krystalograficzne). Współczynnik $\gamma_i \approx \partial T_{R-T} / \partial p_i$, opisujący przesunięcie temperatury przemiany fazowej w funkcji nacisku, oszacowano z dopasowania danych eksperymentalnych do równania (26). Wartości współczynników γ_i są zbliżone do siebie ($\gamma_{001}=9.2$, $\gamma_{100}=8.7$, $\gamma_{010}=8.9$ K/kbar). Korzystając z wartości γ_i , oszacowano z przybliżonego wzoru ($\gamma_h \approx \sum \gamma_i$) wartość hydrostatycznego współczynnika $\gamma_h \approx +26 \pm 1$ K/kbar. Wyliczona wartość γ_h jest zbliżona do otrzymanych dla innych materiałów perowskitowych.



Rys. 21. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej dla różnych wartości nacisku osiowego monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego. Na wstawkach a i b umieszczono temperaturową zależność przenikalności elektrycznej w procesie grzania i chłodzenia odpowiednio przy $p=0$ oraz 500 bar



Rys. 22. Przesunięcie temperatury przemiany fazowej pomiędzy fazami o symetrii romboedrycznej i tetragonalnej spowodowanej naciskiem osiowym przykładanym w kierunku głównych osi krystalograficznych monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego

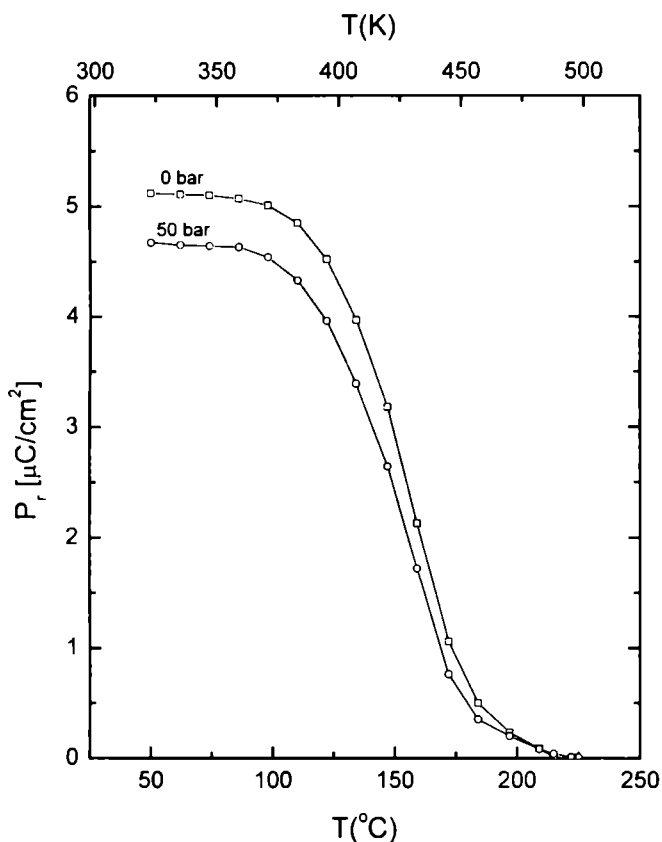
Temperaturową zależność polaryzacji pozostałej P_r , otrzymaną na podstawie pomiarów piroelektrycznych przy nacisku $p=0$ oraz $p=50$ bar, przedstawiono na rysunku 23 (Suchanicz, 2001). Nacisk przykładano zarówno w trakcie polaryzowania próbki jak i pomiarów piroelektrycznych. Przyłożenie nacisku prowadzi do zmniejszenia P_r (nacisk tłumi formowanie się fazy ferroelektrycznej).

W celu lepszego zrozumienia wpływu nacisku na właściwości NBT należałoby odpowiedzieć na pytanie, czy przykładany nacisk może być równoważny polu elektrycznemu. Możliwe jest przybliżone porównanie energii mechanicznej z energią elektryczną (Steiner i inni, 1999):

$$2pe \sim 2P_s E_{ef} \quad (27)$$

gdzie p – nacisk, e – deformacja spontaniczna, P_s – polaryzacja spontaniczna a E_{ef} – natężenie tzw. efektywnego pola elektrycznego. Efektywne pole, odpowiadające naciskowi 0.5 kbara w temperaturze pokojowej, obliczone na podstawie wzoru (27) wynosi około 9 kV/cm. Wartość ta jest mniejsza niż pole koercji, któ-

re w temperaturze pokojowej wynosi ~ 70 kV/cm. Oznacza to, że w temperaturze pokojowej przyłożony nacisk może wpływać na ruch ścian domenowych, lecz nie może w istotny sposób zmieniać stanu i kierunku wektora polaryzacji. Obliczona wartość natężenia efektywnego pola elektrycznego odpowiadającego naciskowi 0.5 kbara, w okolicy temperatury 453 K (180°C) zaczyna być porównywalna z wartością pola koercji.



Rys. 23. Temperaturowa zależność polaryzacji pozostałej przy nacisku osiowym $p=0$ oraz 50 bar monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego

Współlistnienie faz tetragonalnej (ferroelastycznej) oraz romboedrycznej (ferroelektrycznej) prowadzi do wyjątkowych oddziaływań natury zarówno elektrycznej jak i mechanicznej (sprężenia ferroelektryczności z ferroelastycznością). Oznacza to, że zmiana polaryzacji jest funkcją zmian naprężenia i na odwrót. Tego typu zależność wpływa na strukturę domenową oraz indukuje efekt piezoelektryczny przyłożonym naprężeniem zewnętrznym (Suchanicz, 2001). Przyłożenie nacisku osiowego wywołuje znaczne zmiany struktury domenowej (Isupov i Kruzina, 1984; Kruzina, Duda i Suchanicz, 2001). Struktura domenowa

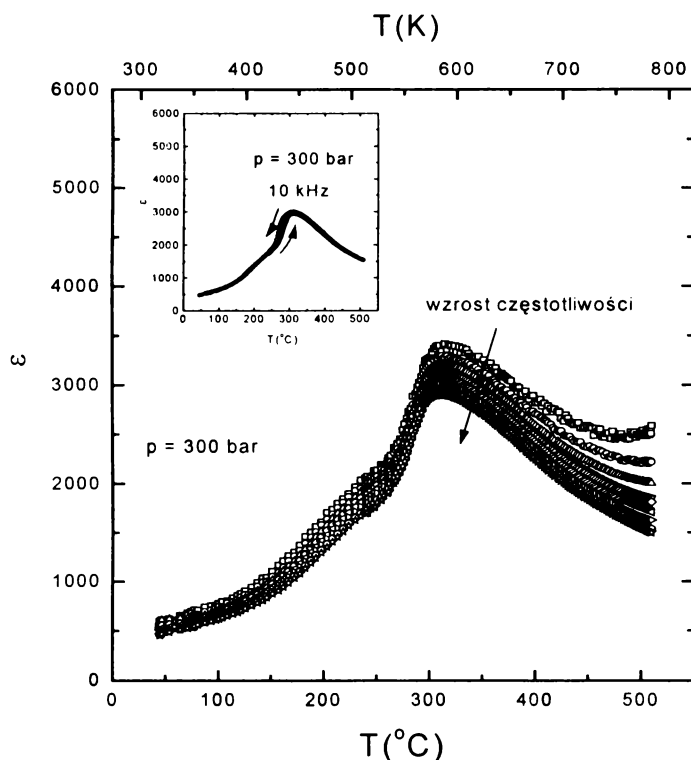
fazy tetragonalnej zaczyna zmieniać się dla nacisku powyżej 10 bar przyłożonego wzdłuż osi [100] lub [010] poprzez powstawanie nowych stanów (domen) mających kształt klinów (Isupov i Kruzina, 1984). W miarę zwiększania nacisku powierzchnia klinów rośnie oraz występuje równoległy ruch ścian domenowych prowadząc w końcu do powstania struktury monodomenowej. W zakresie temperatur, w którym występuje współistnienie faz romboedrycznej i tetragonalnej, struktura domenowa zaczyna zmieniać się przy nacisku $p > 75$ bar i obserwuje się podobne procesy jak opisane wyżej.

Z przedstawionego obrazu zmian struktury domenowej pod wpływem nacisku osiowego wynikają dwa ważne wnioski. Pierwszy, że na zmiany właściwości dielektrycznych i ferroelektrycznych NBT pod naciskiem duży wpływ ma zmiana struktury domenowej. I drugi, że istnieje możliwość formowania struktury domenowej (monodomenizowania) NBT poprzez przyłożenie nacisku osiowego o stosunkowo niedużej wartości (~ 100 bar). Eksperymenty przeprowadzone w ramach niniejszej pracy wykazały, że stan monodomenowy utrzymuje się po schłodzeniu próbki do temperatury pokojowej. Przy czym proces monodomenizowania zachodzi dla temperatur wyższych od około 553 K (280°C). Podgrzanie próbki powyżej temperatury około 623 K (350°C) przywraca jej stan pierwotny. Powyżej temperatury 553 K (280°C) fazą ciągłą jest faza tetragonalna, natomiast faza romboedryczna jest fazą rozproszoną w postaci niestabilnych obszarów polarnych. Faza tetragonalna ma właściwości ferroelastyczne, dlatego tylko w zakresie $T > 553$ K (280°C) istnieje możliwość monodomenizowania próbki poprzez przyłożenie nacisku. Eksperymenty przeprowadzone przez autora wykazały, że w podobnie prosty sposób jak dla NBT można formować strukturę domenową oraz przeprowadzać w stan monodomenowy również roztwory stałe NBT-BT. Kontrolowane formowanie struktury domenowej lub tworzenie stanu monodomenowego ma duże znaczenie praktyczne. Struktura domenowa ferroelektryka ma bowiem znaczny wpływ na jego właściwości (Stankowska, 1975; Fiesenko i inni, 1990), determinując tym samym jego zastosowanie. Jednym z istotnych zalet stabilnego stanu monodomenowego jest brak efektów starzenia. Doniosłość wpływu struktury domenowej na właściwości materiału (np. na właściwości piezoelektryczne) znalazła swój wyraz w powstaniu nowego kierunku badań ferroelektryków, tzw. inżynierii domen (ang. *domain engineering*).

Przyłożenie nacisku wpływa również na naprężenia wewnętrzne poprzez generowanie oraz anihilację defektów. W szczególności nacisk może wpływać na ruch dyslokacji oraz defektów punktowych. Naprężenia wewnętrzne powodowane przyłożeniem nacisku mogą relaksować poprzez przełączenia ferroelastyczne oraz poprzez przekształcanie jednej z dwóch współistniejących faz w drugą (tetragonalną w romboedryczną i na odwrót), ponieważ elastyczna część energii swobodnej poszczególnych faz jest zbliżona do siebie (Suchanicz, 2001; Molak i Suchanicz, 1996).

4.2. Polikryształy

Na rys. 24 przedstawiono zależność $\epsilon(T)$ polikryształu NBT dla nacisku $p=300$ bar (Suchanicz i inni, 2001b). Porównując rys. 24 z rys. 5, obserwuje się następujące efekty działania nacisku: rozmyte główne maksimum stopniowo obniża się i przesuwa w stronę temperatur wyższych, dyspersja dielektryczna jest tłumiona, histereza temperaturowa ulega znacznemu zmniejszeniu (wstawki na rys. 5 oraz 24), sugerując zmianę charakteru przemiany fazowej w kierunku przemiany drugiego rodzaju.

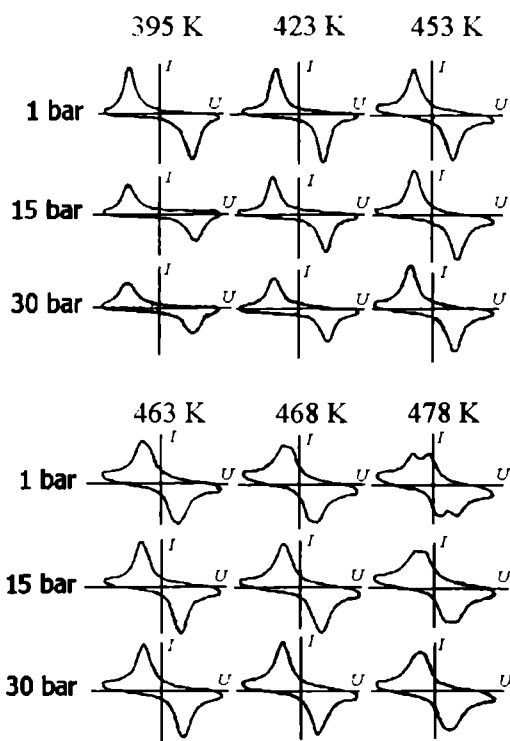


Rys. 24. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów NBT przy nacisku osiowym $p=300$ bar. Na wstawce pokazano temperaturową zależność przenikalności elektrycznej w procesie grzania i chłodzenia przy częstotliwości 10 kHz oraz nacisku osiowym 300 bar

Stosując tę samą procedurę jak dla monokryształu NBT, oszacowano wartość przesunięcia temperatury przemiany fazowej $\gamma = \partial T_{R-T} / \partial p = (7.2 \pm 0.5)$ K/kbar.

W zakresie temperatur do 468 K (195°C) kształt pętli histerezy jest typowy dla fazy ferroelektrycznej – rys. 25 (Suchanicz i inni, 2001b).

Powyżej tej temperatury pętle zaczynają się deformować. Wraz ze wzrostem nacisku powierzchnia pętli zmniejsza się (zmniejsza się polaryzacja spontaniczna) dla zakresu temperatur znacznie poniżej 473 K (200°C). Efekt zmniejszania polaryzacji jest coraz słabszy w miarę wzrostu temperatury i dla temperatur zbliżonych do temperatury $T=473$ K (200°C), wzrost nacisku powoduje zwiększanie polaryzacji. W przeciwieństwie do polaryzacji spontanicznej, pole koercji nie zależy tak silnie od nacisku. Dla wąskiego zakresu temperatur w okolicy 473 K (200°C), gdzie występują zdeformowane pętli histerezy dla $p=0$ bar, przyłożony nacisk powoduje powstawanie pętli charakterystycznych dla stanu ferroelektrycznego. Może to świadczyć o tym, że nacisk osiowy podtrzymuje dalekozasięgowy stan ferroelektryczny.



Rys. 25. Przykładowe pętli histerezy elektrycznej polikryształów NBT przy różnych wartościach nacisku osiowego

Możliwe jest także przeprowadzenie materiału do stanu o większej histerezie w zależności pole elektryczne–polaryzacja poprzez przyłożenie nacisku prostopadle do pola pomiarowego (Molak i Suchanicz, 1996).

W zakresie temperatur znacznie poniżej 473 K (200°C), NBT ma symetrię romboedryczną oraz dalekozasięgową fazę ferroelektryczną. W tym zakresie temperatur, natężenie efektywnego pola elektrycznego, które odpowiada przyłożonemu

naciskowi jest mniejsze niż pole koercji. Przyłożone zewnętrzne naprężenie może tłumić zarówno ruch ścian domenowych jak i przełączanie domen w polu elektrycznym, co prowadzi do zmniejszania wartości ϵ oraz polaryzacji. Dalekozasięgowe uporządkowanie stopniowo zanika w miarę wzrostu temperatury i stan makropolarny ulega rozbiciu na obszary polarne o symetrii romboedrycznej oraz lokalnej polaryzacji. Dodatkowo pojawiają się obszary fazy tetragonalnej. Uwidacznia się to w postaci lokalnego rozmytego maksimum zależności $\epsilon(T)$ oraz zdeformowanych pętli histerezy. Równocześnie natężenie efektywnego pola elektrycznego odpowiadającego przyłożonemu naprężeniu zaczyna być porównywalne z polem koercji. W tej sytuacji, przyłożone naprężenie może reorientować wektor polaryzacji w obszarach polarnych oraz przekształcać obszary fazy tetragonalnej w fazę romboedryczną, co prowadzi do odnawiania dalekozasięgowego stanu ferroelektrycznego. Uwidacznia się to w postaci uwydatnienia lokalnego maksimum zależności $\epsilon(T)$, pojawiania się ferroelektrycznych pętli histerezy w miejsce zdeformowanych (w wąskim zakresie temperatur powyżej 473 K [200°C]) oraz zwiększania polaryzacji w zakresie temperatur nieznacznie niższych od 473 K (200°C).

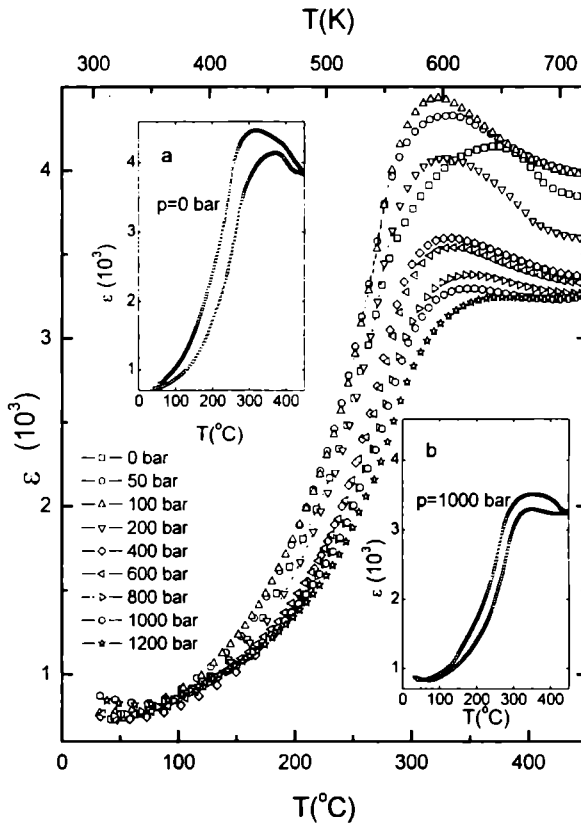
Zarówno monokryształy jak i polikryształy NBT są wytrzymałe na działanie stosunkowo dużych naprężeń zewnętrznych. Przykładany nacisk rzędu 1500 bar nie prowadzi do ich mechanicznego uszkodzenia. Zmiana właściwości NBT spowodowana przyłożonym naciskiem zanika po wygrzaniu próbki w wysokich temperaturach.

Pomiary pętli histerezy oraz efektu piroelektrycznego wskazują, że NBT ma duże pole koercji. Ponadto zarówno polaryzacja spontaniczna jak i pole koercji nie zmieniają się znacznie w funkcji przyłożonego nacisku. Obie te cechy mogą być korzystne w zastosowaniach tego materiału w trudnych warunkach.

Polikryształy NBT charakteryzują się bardzo dużą wytrzymałością na zginanie (~200 MPa; Takenaka i inni, 1990). Wytrzymałość ta jest 2–3 razy większa od wytrzymałości powszechnie stosowanych polikryształów PZT.

5. Właściwości tytanianu potasowo-bizmutowego $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$

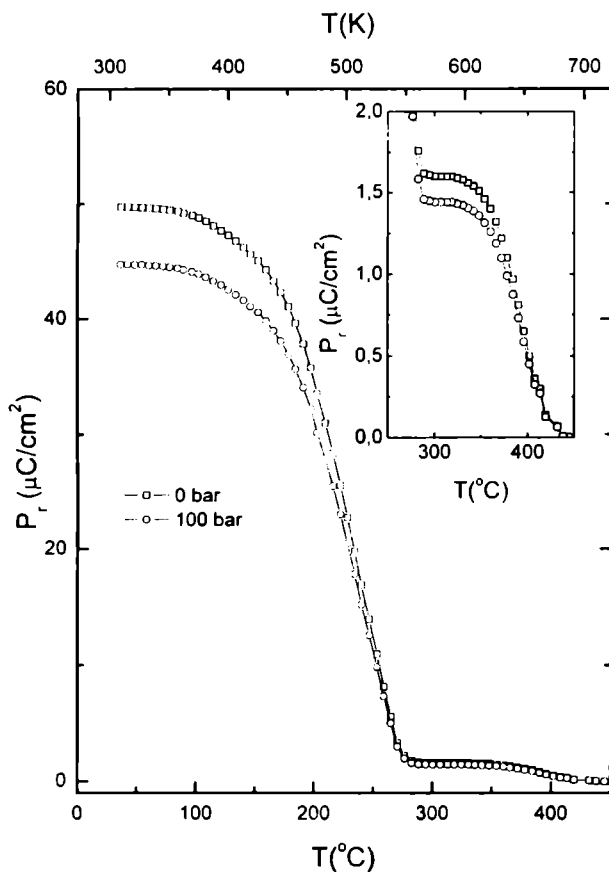
Na rys. 26 przedstawiono temperaturową zależność ϵ przy różnych wartościach nacisku osiowego (Suchanicz i inni, 2003a). Dla $p=0$, po szybkim wzroście ϵ pojawia się zakres temperatur z rozmytym maksimum zależności $\epsilon(T)$ w okolicy temperatury 648 K (375°C). Zwraca uwagę znaczna histereza temperaturowa ϵ (~38 K, wstawka na rys. 26), sugerująca przemianę fazową pierwszego rodzaju.



Rys. 26. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów KBT przy różnych wartościach nacisku osiowego ($f=1$ kHz). Na wstawkach a i b pokazano temperaturową zależność przenikalności elektrycznej w procesie grzania i chłodzenia przy nacisku osiowym odpowiednio równym 0 oraz 1000 bar ($f=1$ kHz)

W miarę wzrostu nacisku wartości ϵ odpowiadające rozmytemu maksimum stopniowo obniżają się a T_m przesuwa się w stronę wyższych temperatur (z wyjątkiem małych nacisków). Histeresa temperaturowa zmniejsza się, wskazując na zmianę charakteru przemiany fazowej w kierunku przemiany drugiego rodzaju. Przesunięcie T_m spowodowane naciskiem wynosi około 8.5 K/kbar (Suchanicz i inni, 2003a).

Pomiary piroelektryczne wykonano dla $p=0$ oraz $p=100$ bar, przykładając nacisk równoległe do pola pomiarowego. KBT ma stosunkowo dużą polaryzację pozostałą P_r (około $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ w temperaturze pokojowej), która nie zanika do temperatury około 708 K (435°C) (rys. 27), wskazując na występowanie obszarów polarnych powyżej T_m .



Rys. 27. Temperaturowa zależność polaryzacji pozostałej polikryształów KBT przy nacisku osiowym $p=0$ oraz 100 bar. Na wstawce pokazano rozszerzoną część tego rysunku

Zwraca uwagę nietypowy przebieg zależności $P_r(T)$. Po bardzo szybkim spadku P_r w okolicy temperatury 563–573 K ($290\text{--}300^\circ\text{C}$), jej wartość stabilizuje się dla obszaru temperatur około 50 K a następnie stopniowo zanika. Wskazuje to na występowanie w KBT przemiany fazowej pomiędzy dwoma stanami ferro-

elektrycznymi w okolicy tej temperatury (Suchanicz i inni, 2003a). Wynika z tego, że wywołująca kontrowersje faza przejściowa ma uporządkowanie ferroelektryczne. Obserwuje się silną korelację pomiędzy zmianami $P_r(T)$ i $\epsilon(T)$. Przyłożenie nacisku powoduje zmniejszenie wartości P_r (rys. 27).

Prądowe pętle histerezy dielektrycznej KBT są typowe dla fazy ferroelektrycznej (Suchanicz i inni, 2003a). Pętle te występują aż do temperatury 593 K (320°C), co także świadczy o ferroelektrycznym charakterze fazy przejściowej. Pomiary w wyższych temperaturach były niemożliwe z powodu wzrostu przewodnictwa elektrycznego. Polaryzacja spontaniczna w temperaturze pokojowej ma stosunkowo dużą wartość $P_s \approx 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Wpływ nacisku osiowego na właściwości badanych materiałów jest jakościowo taki sam jak dla NBT oraz KBT (Suchanicz i inni, 2002b; 2004). Dlatego dla tych materiałów przedstawiono jedynie wyniki ilościowe w tabeli 3.

Tabela 3. Przesunięcie temperatury przemiany fazowej $\partial T/\partial p$ wywołane naciskiem osiowym, pole koercji E_c , natężenie efektywnego pola elektrycznego E_{er} równoważnego naciskowi osiowemu $p=500$ bar, względna zmiana przenikalności elektrycznej wywołana naciskiem osiowym: $\Delta\epsilon = \epsilon_{p=0 \text{ bar}} - \epsilon_{p=500 \text{ bar}} / \epsilon_{p=0 \text{ bar}}$, względna zmiana polaryzacji spontanicznej wywołana naciskiem osiowym: $\Delta P_s = P_{Sp=0 \text{ bar}} - P_{Sp=100 \text{ bar}} / P_{Sp=0 \text{ bar}}$, względna zmiana pola koercji wywołana naciskiem osiowym: $\Delta E_c = E_{c(p=0 \text{ bar})} - E_{c(p=100 \text{ bar})} / E_{c(p=0 \text{ bar})}$. (m – monokryształ, p – polikryształ)

Material	$\partial T/\partial p$ (°C/kbar)	E_c (kV/cm)	E_{er} (kV/cm)	$\Delta\epsilon$ (%)	ΔP_s (%)	ΔE_c (%)
NBT (m)	~9	70	9	12	12	1
NBT (p)	7.2	62	8	15	13	1.5
0.96NBT-0.06BT (m)	8.1	55	10	11	10	1
0.96NBT-0.04BT (p)	8.5	50	9	10	11	1.2
0.94NBT-0.06BT (m)	7.3	40	11	12	9	1.5
0.94NBT-0.06BT(p)	8.2	35	10	9	10	1
0.92NBT-0.08BT (m)	7.2	35	11	11	8	1.1
0.92NBT-0.08BT (p)	8.6	32	10	10	9	1.2
0.9NBT-0.1BT (m)	7	32	12	9	8	1.5
0.9NBT-0.1BT(p)	6.9	30	11	12	10	1
0.88NBT-0.12BT(p)	7.1	28	13	13	9	1
0.87NBT-0.13BT(p)	8.5	27	11	9	8	1
0.86NBT-0.14BT(m)	7.3	29	13	12	7	1
0.8NBT-0.2BT (p)	7.4	25	13	10	8	1
0.7NBT-0.3BT(p)	7.1	23	15	11	7	1
0.5NBT-0.5BT(p)	6.8	20	20	12	6	1
0.2NBT-0.8BT(p)	7.3	16	27	10	7	1
0.97NBT-0.03PT(p)	7	57	9	17	10	1.2
0.95NBT-0.05PT(p)	7.1	54	10	15	8	1.5
0.9NBT-0.1PT (p)	14	45	45	8	9	1.1
0.9NBT-0.1PT(m)	8.4	48	4	7	7	1.2
0.4NBT-0.6PT (p)	8.2	25	15	10	8	1.1
KBT (p)	8.5	60	8	-	9	1
0.94NBT-0.06KBT (p)	10	58	8	3	16	1.5
0.9NBT-0.1KBT (p)	15	58	7	5	5	1
0.83NBT-0.17KBT (p)	6.9	59	7	7	9	1.5

Pole koercji badanych materiałów ma stosunkowo dużą wartość. Ponadto zmiany przenikalności elektrycznej, polaryzacji oraz pola koercji pod wpływem nacisku osiowego są niewielkie (tabela 3). Cechy te są korzystne przy ewentualnym zastosowaniu tych materiałów w urządzeniach pracujących w trudnych warunkach.

Eksperymenty przeprowadzone w ramach niniejszej pracy na stosunkowo szerokiej grupie materiałów wykazały, że przyłożenie do próbki ciśnienia osiowego powoduje wystąpienie tych samych efektów jak przyłożenie ciśnienia hydrostatycznego (np. przesunięcie temperatury przemiany fazowej, zmianę histerezy temperaturowej itp.). Efekty te osiąga się po przyłożeniu stosunkowo niewielkiego nacisku (~ 1 kbar) w porównaniu z koniecznym ciśnieniem hydrostatycznym (ponad 10 kbar). Także trójkrytyczny punkt w ferroelektrykach może być wyindukowany naciskiem osiowym o jeden rząd wielkości mniejszym od niezbędnego ciśnienia hydrostatycznego (Koralewski i inni, 1996). Wielkości oszacowane na podstawie badań metodą nacisku osiowego (np. parametry termodynamiczne, współczynniki elektrostrykcyjne itp.) korelują z otrzymanymi przy użyciu innych metod pomiarowych. Również w innych ferroelektrykach przyłożony nacisk osiowy (~ 1 kbar) powoduje efekty podobne do wywołanych przyłożeniem ciśnienia hydrostatycznego. Potwierdzają to badania klasycznych monokrystalicznych ferroelektryków PbTiO_3 (Suchanicz i Wójcik, 2003), AgNbO_3 (Suchanicz i Kania, 2004), BaTiO_3 (Suchanicz, 2004) a także innych materiałów (Suchanicz i inni, 2003e).

6. Właściwości roztworów stałych utworzonych na bazie NBT

W układach relaksor–ferroelektryk obserwuje się bardzo dobre właściwości piezoelektryczne. Są one najlepsze w obszarze morfotropowej granicy fazowej. NBT wykazuje słabe właściwości relaksacyjne, których źródłem jest nieuporządkowane rozłożenie jonów sodu Na^+ oraz bizmutu Bi^{3+} w podsieci A. Można zatem przypuszczać, że zmiana podstawienia w podsieci A spowoduje wzmocnienie cech relaksacyjnych, a tym samym zwiększenie możliwości aplikacyjnych materiału. Dlatego przeprowadzono badania roztworów stałych utworzonych na bazie NBT z ferroelektrykami, takimi jak: BaTiO_3 (NBT-BT) oraz PbTiO_3 (NBT-PT). Zbadano także roztwory stałe NBT-KBT oraz NBT- SrTiO_3 (NBT-ST).

6.1. Roztwory stałe NBT-BT

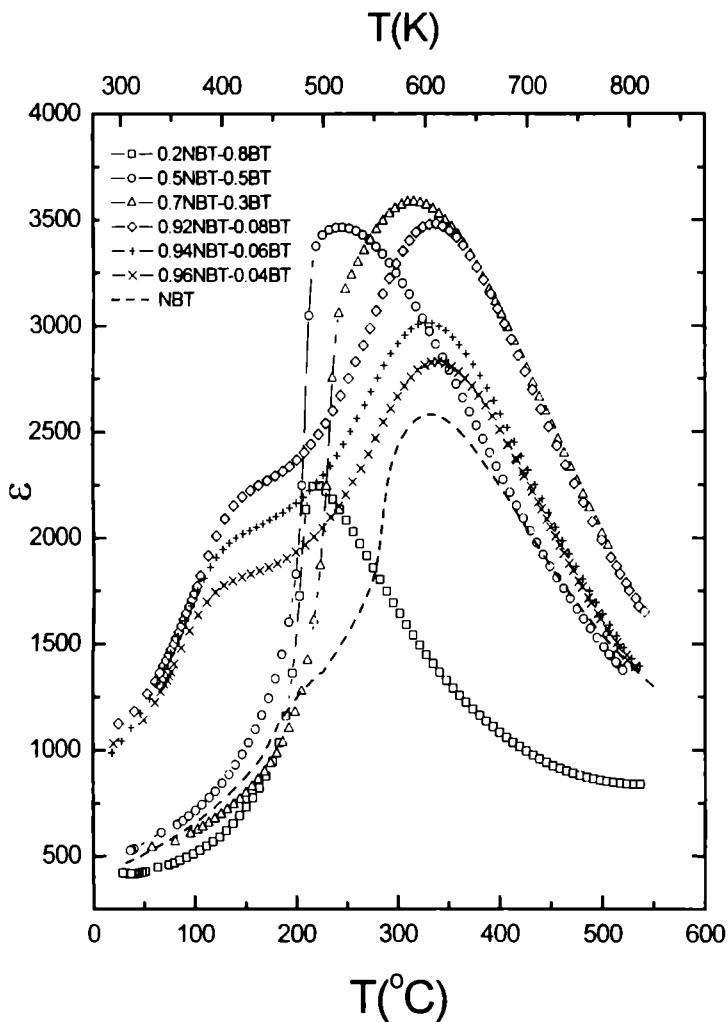
6.1.1. Właściwości dielektryczne

Badania rentgenowskie (Takenaka i inni, 1991) wykazały, że granica morfotropowa w układzie $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ występuje przy koncentracji $x=0.06-0.07$.

W ramach niniejszej pracy zbadano składy z całego zakresu koncentracji ze szczególnym uwzględnieniem koncentracji bliskiej granicy morfotropowej. Na rys. 28 przedstawiono temperaturową zależność przenikalności elektrycznej dla niektórych składów roztworu stałego NBT-BT, a na rys. 29 oraz 30 przykładową temperaturową/częstotliwościową zależność ϵ dla składów odpowiednio 0.92NBT-0.08BT oraz 0.7NBT-0.3BT (Suchanicz i inni, 2003b).

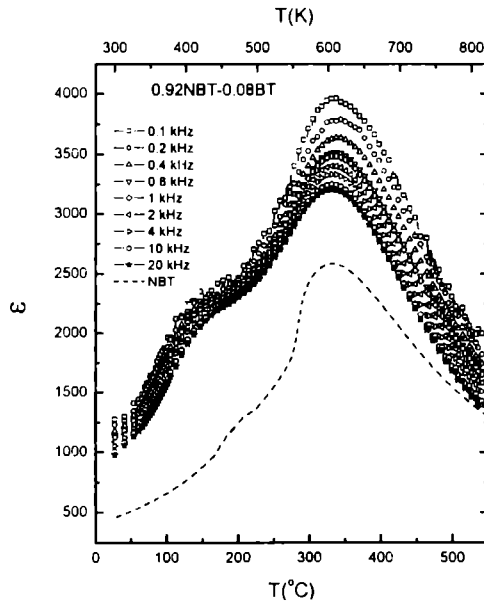
Z porównania tych rezultatów z danymi dla NBT wynika, że wprowadzenie jonów Ba^{2+} prowadzi początkowo do uwydatnienia anomalii związanej z przemianą do fazy ferroelektrycznej oraz wzmocnienia jej cech relaksacyjnych. Główne maksimum zależności $\epsilon(T)$ silnie zależy od częstotliwości (rys. 29).

W miarę dalszego wzrostu zawartości Ba^{2+} anomalia związana z przemianą do fazy ferroelektrycznej zanika. Na zależności $\epsilon(T)$ obserwuje się szybkie zmiany, powyżej których występuje obszar z charakterystycznym rozmytym maksimum (rys. 28 oraz 30). Zwraca uwagę stosunkowo duża histereza temperaturowa (~ 27 K).

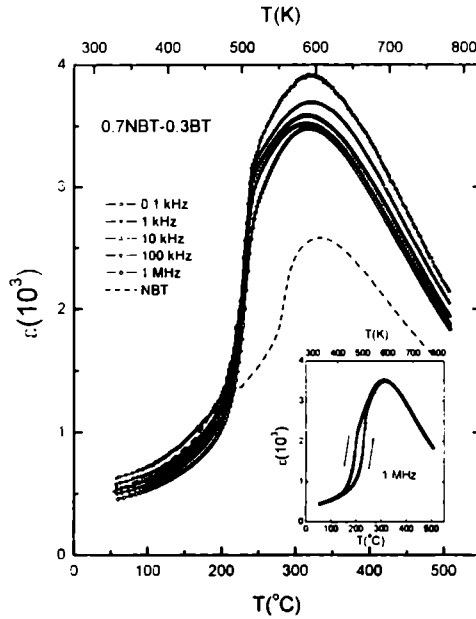


Rys. 28. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej niektórych składów polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$

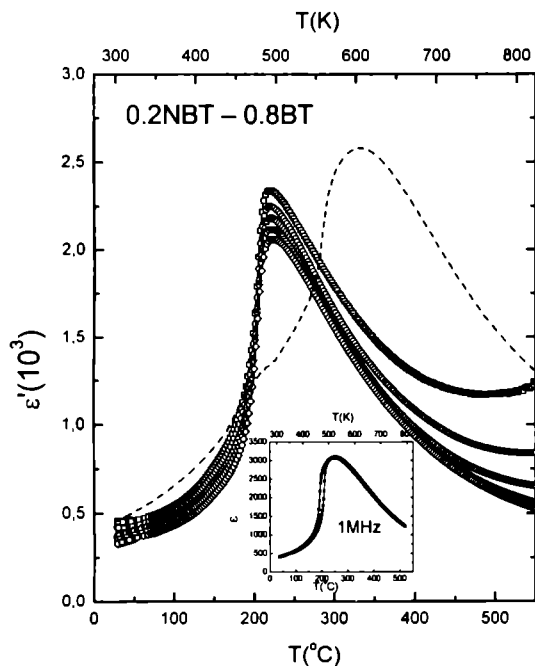
Zachowanie się roztworów stałych NBT-BT ulega zmianie dla wysokich zawartości BT (Suchanicz i inni, 2003c). Przykładem może być polikryształ $0.2\text{NBT}-0.8\text{BT}$ (rys. 31). Profil $\epsilon(T)$ staje się podobny do obserwowanego dla klasycznych ferroelektryków. Charakterystyczny obszar rozmycia maksimum $\epsilon(T)$, obserwowany dla składów o mniejszej zawartości BT, zostaje drastycznie zmniejszony. Również mniejsza jest histereza temperaturowa (~ 11 K).



Rys. 29. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów 0.92NBT-0.08BT. Linia przerywaną zaznaczono przenikalność elektryczną polikryształów NBT ($f = 1$ kHz)

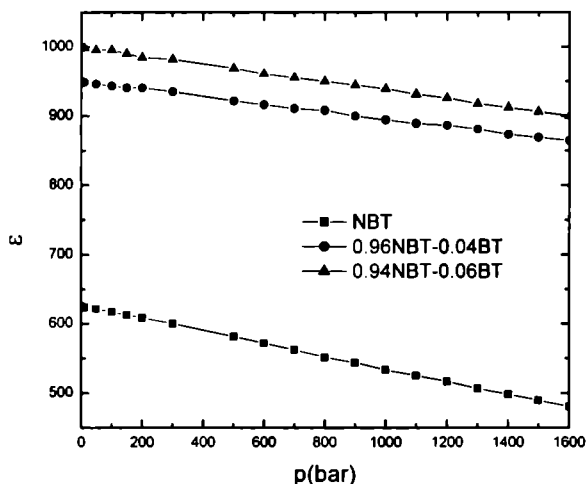


Rys. 30. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów 0.7NBT-0.3BT. Linia przerywaną zaznaczono temperaturową zależność przenikalności elektrycznej polikryształów NBT ($f = 1$ kHz). Na wstawce pokazano temperaturową zależność przenikalności elektrycznej w procesie grzania i chłodzenia



Rys. 31. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów 0.2NBT-0.8BT. Linia przerywaną zaznaczono temperaturową zależność przenikalności elektrycznej polikryształów NBT ($f=1$ kHz)

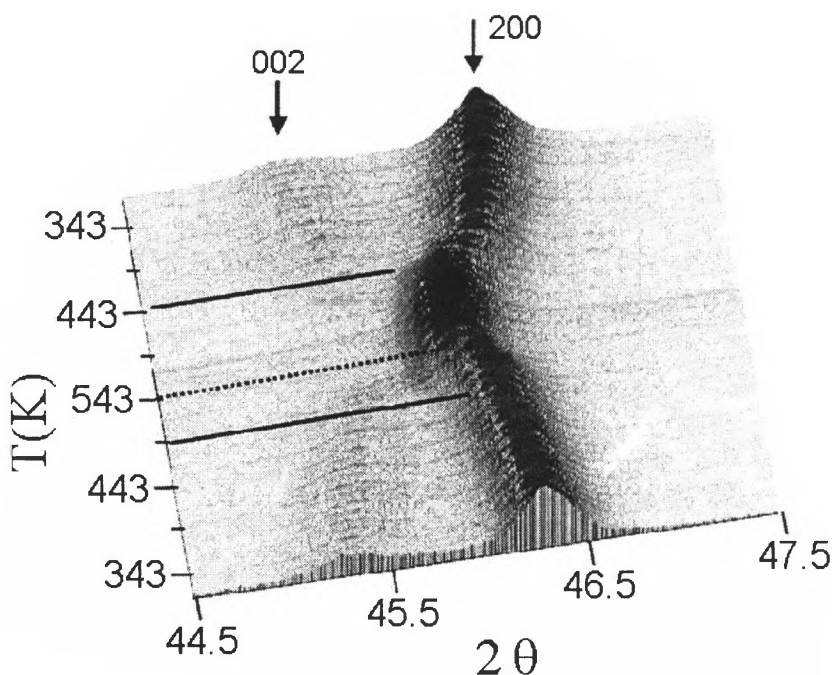
Na rys. 32 przedstawiono zmiany przenikalności elektrycznej ϵ w funkcji nacisku osiowego p dla NBT oraz dwóch składów roztworu stałego NBT-BT. Liniowa zależność $\epsilon(p)$ stwarza możliwość wykorzystania tych materiałów jako elementów nie piezoelektrycznego czujnika w miernikach nacisku.



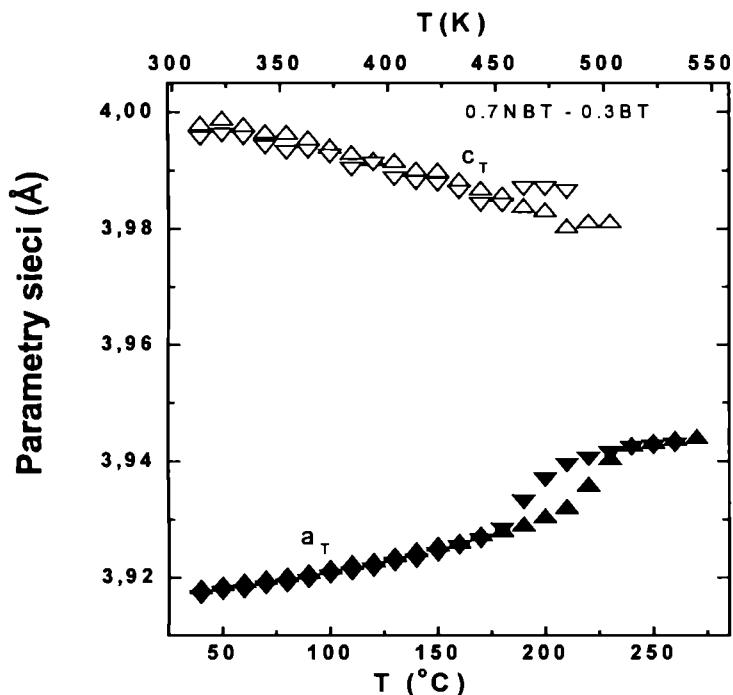
Rys. 32. Zmiany przenikalności elektrycznej w funkcji ciśnienia osiowego w temperaturze pokojowej dla wybranych polikrystalicznych roztworów stałych $(1-x)$ NBT- x BT

6.1.2. Właściwości strukturalne

Przykładową zależność części temperaturowej zależności widma dyfrakcyjnego sproszkowanej polikrystalicznej próbki 0.7NBT-0.3BT przedstawiono na rys. 33 (Suchanicz i inni, 2003b). Próbka ta ma w temperaturze pokojowej symetrię tetragonalną podobnie jak pozostałe próbki o składach z zakresu powyżej morfotropowej granicy fazowej. Temperaturowa ewolucja widma z rys. 33 pokazuje, że charakterystyczny dla fazy tetragonalnej dublet 002/200 zanika w okolicy temperatury 513 K (240°C) w procesie grzania, a w jego miejsce pojawia się pojedyncza linia dyfrakcyjna 200 wskazująca na pojawienie się fazy regularnej. W procesie chłodzenia proces ten zachodzi w okolicy temperatury 483 K (210°C). Przemiana fazowa dla 0.2NBT-0.8BT występuje w procesie grzania w okolicy temperatury 483 K (210°C), a w procesie chłodzenia w okolicy temperatury 473 K (200°C) (Suchanicz i inni, 2003c). Histereza temperaturowa obserwowana dla obu próbek wskazuje na występowanie przemiany fazowej pierwszego rodzaju.

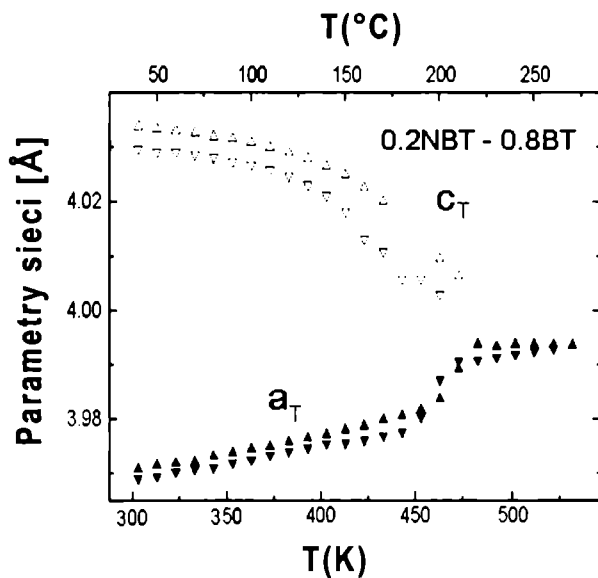


Rys. 33. Wycinek temperaturowej zależności widma dyfrakcyjnego sproszkowanych polikryształów 0.7NBT-0.3BT

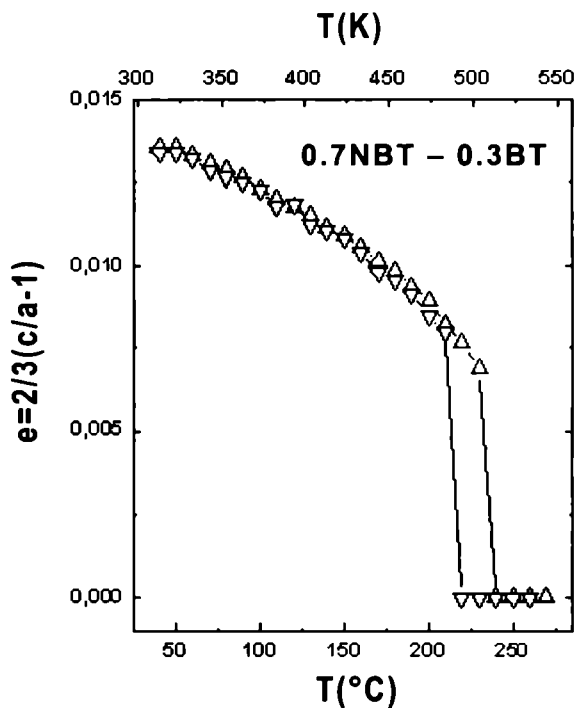


Rys. 34. Temperaturowa zależność parametrów komórki elementarnej polikryształów 0.7NBT-0.3BT

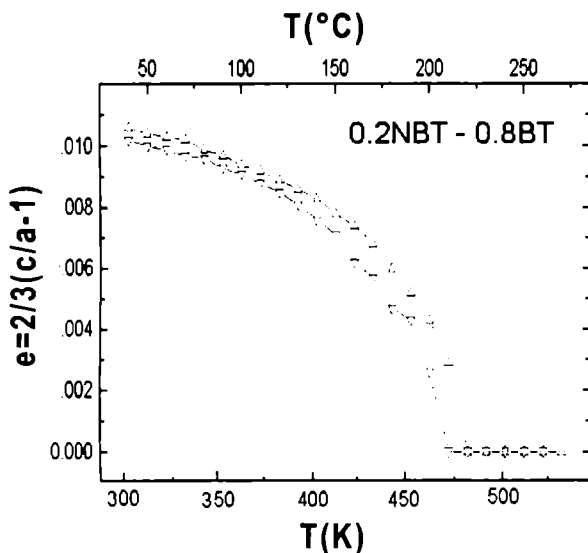
Wyznaczone z widma dyfrakcyjnego parametry komórki elementarnej przedstawiono na rys. 34 oraz 35. Parametry komórki elementarnej w temperaturze pokojowej wynoszą: $a_T=3.918(3)$ \AA , $c_T=3.997(4)$ \AA dla 0.7NBT- 0.3BT oraz $a_T=3.970$ \AA , $c_T=4.032(3)$ \AA dla 0.2NBT- 0.8BT. Występuje histereza temperaturowa. Histereza temperaturowa jest widoczna również na temperaturowej zależności parametru deformacji spontanicznej (rys. 36 oraz 37). Wartość parametru deformacji spontanicznej badanych próbek w temperaturze pokojowej jest znacznie większa niż dla NBT (~ 0.011 – 0.013 wobec 0.002 dla NBT). Efekt ten może być korzystny, gdyż zwykle dużej deformacji spontanicznej towarzyszą silne właściwości ferroelektryczne.



Rys. 35. Temperaturowa zależność parametrów komórki elementarnej polikryształów 0.2NBT-0.8BT



Rys. 36. Temperaturowa zależność jednorodnego parametru deformacji spontanicznej polikryształów 0.7NBT-0.3BT

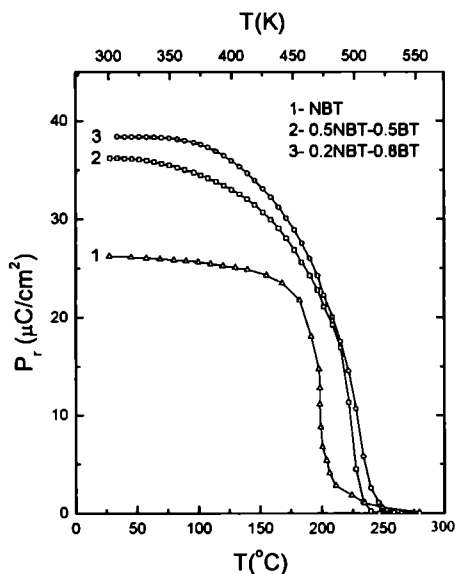


Rys. 37. Temperaturowa zależność jednorodnego parametru deformacji spontanicznej polikryształów 0.2NBT-0.8BT

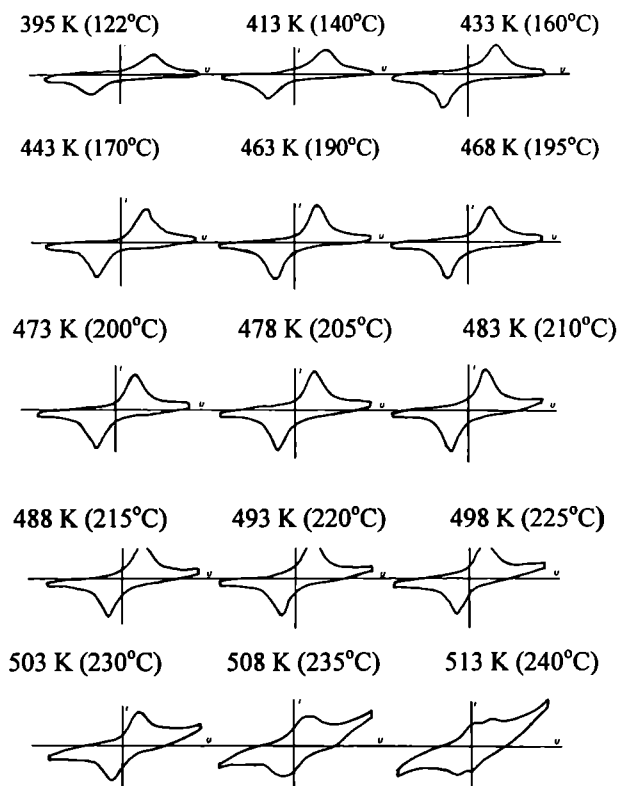
6.1.3. Właściwości ferroelektryczne

Domieszkowanie NBT barem powoduje zwiększenie wartości polaryzacji pozostałej (rys. 38; Suchanicz i inni, 2003c). Najszybsze zmiany $P_r(T)$ występują w zakresie temperatur, w którym zachodzi strukturalna przemiana fazowa oraz obserwuje się szybkie zmiany ϵ . P_r ma wartość różną od zera do temperatury około 523–533 K (250–260°C), co świadczy o istnieniu obszarów polarnych w zakresie temperatur powyżej strukturalnej przemiany fazowej.

Prądowe pętle histerezy elektrycznej dla składu 0.7NBT-0.3BT przedstawiono na rys. 39 (Suchanicz i inni, 2003b). Pętle histerezy charakterystyczne dla fazy ferroelektrycznej występują do temperatury około 508 K (235°C). Dla składów 0.5NBT-0.5BT oraz 0.2NBT-0.8BT pętle te występują odpowiednio do temperatury 483 K (210°C) oraz 473 K (200°C) (Suchanicz i inni, 2003c). Powyżej tych temperatur pętle histerezy ulegają zdeformowaniu. Jak wspomniano już wcześniej, tego typu zdeformowane pętle histerezy są charakterystyczne dla obszaru współistnienia faz, tzn. obszarów polarnych z niepolarną matrycą. Zdeformowane pętle histerezy elektrycznej pojawiają się już w zakresie temperatur do około 10 K niższych od temperatury, w której zachodzi strukturalna przemiana fazowa. Może to świadczyć o pojawianiu się w procesie grzania w matrycy tetragonalnej obszarów fazy regularnej.



Rys. 38. Temperaturowa zależność polaryzacji pozostałej polikrystalicznego roztworu stałego (1-x)NBT-xBT



Rys. 39. Pętle histerezy elektrycznej dla polikryształów 0.7NBT-0.3BT

Tabela 4. Współczynnik piroelektryczny s , współczynnik dobroci piroelektrycznej $F_1 = p/\epsilon$, współczynnik dobroci piroelektrycznej $F_V = p/C_p \epsilon_0 \epsilon$ oraz współczynnik dobroci piroelektrycznej $F_D = p/C_p (\epsilon_0 \epsilon \tan \delta)^{0.5}$ roztworów stałych NBT-BT (m – monokrystal, p – polikrystal). C_p jest ciepłem właściwym materiału. ϵ_0 jest przenikalnością elektryczną próżni

Material	s ($10^{-3} \text{C/m}^2 \text{K}$)	F_1 ($10^{-7} \text{C/m}^2 \text{K}$)	F_V (m^2/C)	F_D ($10^{-5} \text{Pa}^{0.5}$)
NBT (m)	0.098	1.51	0.021	0.39
NBT(p)	0.251	4.56	0.052	0.93
0.96NBT-0.04BT(p)	0.258	2.72	0.042	1.16
0.94NBT-0.06BT(p)	0.267	2.67	0.031	1.03
0.92NBT-0.08BT(p)	0.274	2.38	0.027	1.03
0.9NBT-0.1BT(p)	0.285	2.6	0.03	1.1
0.88NBT-0.12BT(p)	0.283	2.62	0.029	1.06
0.8NBT-0.2BT(p)	0.274	5.48	0.062	1.84
0.7NBT-0.3BT(p)	0.273	4.55	0.062	1.33
0.5NBT-0.5BT(p)	0.274	5.27	0.06	1.8
0.2NBT-0.8BT(p)	0.272	5.67	0.064	1.97
PLZT 0.5/53/47(p) ^a	0.36	4.22	0.048	2.93
LiTaO ₃ (m) ^b	0.23	49	0.17	4.9
SBN 50 (m) ^b	0.55	14	0.07	7.2
PVDF ^b	0.027	22	0.10	0.88

^a Barranco i inni (2001)

^b Whatmore i inni (1990)

Temperatury przemian fazowych otrzymane z badań rentgenowskich korespondują z obszarem szybkich zmian przenikalności elektrycznej ϵ a nie z maksimum $\epsilon(T)$. W klasycznych materiałach, w których zachodzi ferroelektryczna przemiana fazowa pierwszego rodzaju, temperatura jej występowania otrzymana z badań strukturalnych pokrywa się z temperaturą w której ϵ ma wartość maksymalną. Profile zależności $\epsilon(T)$ na rys. 30 oraz 31 różnią się od charakterystycznych dla klasycznych ferroelektrycznych przemian fazowych. W szczególności dotyczy to zależności $\epsilon(T)$ z rysunku 30. Po szybkim wzroście ϵ , obserwuje się rozmyte maksimum. Profile te są bardzo podobne do otrzymanego dla PLZT 12/40/60 (Dai i inni, 1993), kiedy to sugeruje się występowanie przemiany fazowej pomiędzy klasycznym stanem ferroelektrycznym a stanem ferroelektrycznym relaksacyjnym. W układzie NBT-BT przemiana fazowa pomiędzy fazą tetragonalną a regularną jest podzielona na dwa etapy. Pierwszy etap, charakteryzujący się gwałtownym wzrostem $\epsilon(T)$, jest związany z strukturalną przemianą fazową pierwszego rodzaju z typową dla niej histerezą temperaturową. Natomiast drugi etap jest etapem rozmytej przemiany fazowej związanym ze współistnieniem obszarów polarnych o symetrii tetragonalnej z niepolarną matrycą o symetrii regularnej. Obszary te istnieją już w zakresie temperatur znacznie wyższych od temperatury T_m . W miarę obniżania temperatury obszary te rosną i zaczynają od-

działywać na siebie, stając się zarodkami dalekozasięgowej niskotemperaturowej fazy ferroelektrycznej. Lokalne obszary fazy tetragonalnej, mając przypadkowo zorientowane kierunki osi tetragonalnych oraz niewielkie rozmiary, dają w badaniach rentgenowskich obraz struktury regularnej. Z tego punktu widzenia, maksimum ϵ spowodowane jest procesami relaksacyjnymi wywołanymi oddziaływaniami natury elektrycznej oraz mechanicznej pomiędzy obszarami polarnymi a niepolarną matrycą, podobnie jak dla NBT.

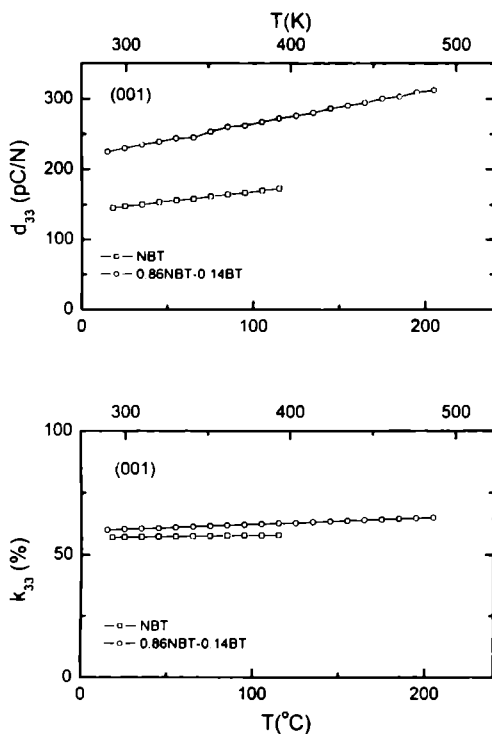
W tabeli 4 zamieszczono parametry piroelektryczne roztworów stałych NBT-BT, a również celem porównania parametry piroelektryczne materiałów używanych jako elementy sensorów. Najlepsze właściwości piroelektryczne ma roztwór stały 0.8NBT-0.2BT. Materiał ten może być wykorzystany do budowy sensorów podczerwieni.

6.1.4. Właściwości elektromechaniczne

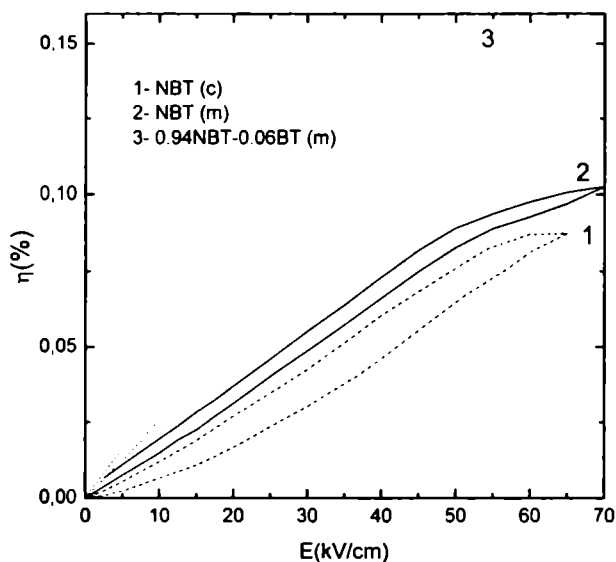
Przeprowadzone badania efektu piezoelektrycznego wykazały, że najlepsze właściwości piezoelektryczne w układzie NBT-BT występują dla składów z zakresu 0–15mol% BT (tabela 5). Na rys. 40 przedstawiono temperaturową zależność modułu piezoelektrycznego d_{33} oraz współczynnika sprzężenia elektromechanicznego k_{33} monokryształów 0.86NBT-0.14BT (Suchanicz i inni, 2002a). Wprowadzenie do NBT jonów baru Ba^{2+} powoduje wzrost wartości d_{33} oraz k_{33} , a także rozszerzenie temperaturowego zakresu aktywności piezoelektrycznej materiału. Współczynniki sprzężenia elektromechanicznego dla obydwu materiałów bardzo słabo zależą od temperatury.

Na rys. 41 przedstawiono przykładowe zależności deformacji η indukowanej zewnętrznym polem elektrycznym. Deformacja ta rośnie wraz ze wzrostem zawartości BT, osiągając wartość maksymalną w obszarze morfotropowej granicy fazowej (patrz również tabela 5). Histereza zależności $\eta(E)$ również rośnie co wraz z zmniejszaniem się pola koercji (tabela 5) może wskazywać na przechodzenie materiału od stanu ferroelektryka twardego (ang. *hard ferroelectric*) do stanu ferroelektryka miękkiego (ang. *soft ferroelectric*). Wzrost zawartości BT prowadzi do zwiększenia wartości parametru g_{max} charakteryzującego czułość przetwornika elektromechanicznego (tabela 5).

Wprowadzenie do NBT jonów baru Ba^{2+} prowadzi zatem do poprawienia jego właściwości piezoelektrycznych i ferroelektrycznych. Stwarza to dobre perspektywy uzyskania materiału odpowiedniego do zastosowań np. jako element do konstrukcji wysoko wydajnych aktuatorów.



Rys. 40. Temperaturowa zależność modułu piezoelektrycznego d_{33} oraz współczynnika sprzężenia elektromechanicznego k_{33} monokryształów NBT oraz 0.86NBT-0.14BT



Rys. 41. Zależności deformacji indukowanej zewnętrznym polem elektrycznym monokryształów NBT, polikryształów NBT oraz polikryształów 0.94NBT-0.06BT

Tabela 5. Przenikalność elektryczna, tangens kąta strat, moduł piezoelektryczny, współczynnik sprzężenia elektromechanicznego, deformacja indukowana polem elektrycznym oraz gęstość energii odkształcenia badanych materiałów (m – monokryształ, p – polikryształ)

Materiał	ϵ	$\tan\delta$	d_{33} (pC/N)	k_{33} (%)	η (%)	ϵ_{\max} (J/kg)
NBT (m)	650	0.08	150	60	0.10	11
NBT (c)	550	0.15	80	20	0.09	9
0.96NBT-0.04BT (m)	700	0.13	190	61	0.12	15
0.96NBT-0.04BT (p)	950	0.08	140	32	0.11	14
0.94NBT-0.06BT (m)	720	0.11	260	68	0.15	24
0.94NBT-0.06BT (p)	1000	0.075	195	36	0.13	18
0.92NBT-0.08BT (m)	760	0.08	238	64	0.14	18
0.92NBT-0.08BT (p)	1150	0.07	155	32	0.13	16
0.9NBT-0.1BT (m)	850	0.06	235	62		
0.9NBT-0.1BT (p)	1100	0.07	150	30		
0.88NBT-0.12BT (p)	1080	0.07	148	29		
0.87NBT-0.13BT (p)	1050	0.065	145	28		
0.86NBT-0.14BT (m)	1050	0.045	230	63		
0.8NBT-0.2BT (p)	500	0.05	143	27		
0.7NBT-0.3BT (p)	600	0.08	140	26		
0.5NBT-0.5BT (p)	520	0.05	138	26		
0.2NBT-0.8BT (p)	480	0.045	137	25		
0.97NBT-0.03PT (p)	400	0.07	85	25		
0.95NBT-0.05PT (p)	500	0.06	98	27		
0.9NBT-0.1PT (p)	700	0.045	130	30		
0.9NBT-0.1PT (m)	750	0.04	150	40		
0.4NBT-0.6PT (p)	400	0.08	75	20		
KBT (p)	350	0.075	70	22		
0.94NBT-0.06KBT (p)	500	0.10	75	24		
0.9NBT-0.1KBT (p)	350	0.09	78	26		
0.83NBT-0.17KBT (p)	450	0.08	80	27		
0.65NBT-0.35KBT (p)	580	0.07	82	28		
0.45NBT-0.55KBT (p)	570	0.08	78	25		

6.1.5. Badania spektroskopowe

Wprowadzenie dodatkowego jonu do podsieci A NBT zmienia stopień jego uporządkowania strukturalnego. Stopień uporządkowania podsieci ma istotne znaczenie dla pojawiania się omawianych w niniejszej pracy obszarów polarnych. Obszary te, a w szczególności ich dynamikę oraz dynamikę sieci krystalicznej

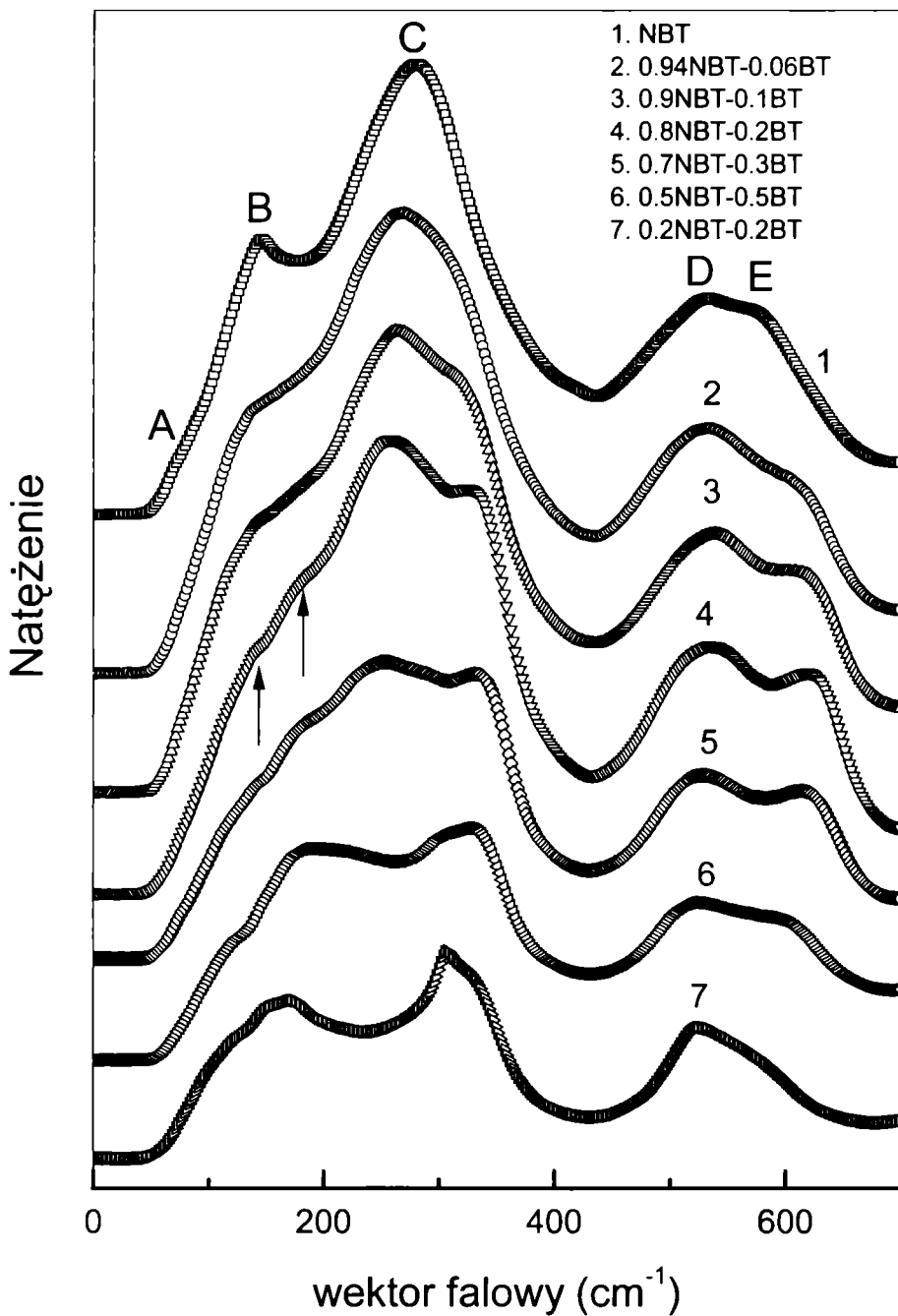
można badać metodami spektroskopowymi. Do metod tych można zaliczyć ramanowskie rozpraszanie światła oraz absorpcję w podczerwieni. W metodzie Ramana w wyniku oddziaływania padającego światła z optycznymi fononami drgań sieci krystalicznej następuje zmiana jego częstotliwości. W widmach ramanowskich można wyróżnić linie (pasma) o określonej częstotliwości, charakterystyczne dla pewnych grup atomowych. Ze względu na zależność widna ramanowskiego od symetrii sieci krystalicznej istnieje możliwość obserwacji występujących w materiale strukturalnych przemian fazowych. W badaniach metodą spektroskopii w podczerwieni promieniowanie podczerwone zostaje zaabsorbowane przez atomy (zespoły atomów), powodując ich drgania. Otrzymane tym sposobem widma są źródłem informacji strukturalnych oraz danych o wiązaniach międzyatomowych (stałych siłowych). Z uwagi na fakt, że na ogół drgania aktywne w metodzie Ramana są słabo widoczne lub w ogóle nie występują w widmie w podczerwieni i na odwrót, obydwie metody pomiarowe są metodami uzupełniającymi się.

Opracowania na temat zjawisk rozpraszania ramanowskiego jak i absorpcji promieniowania w podczerwieni w materiałach będących przedmiotem badań niniejszej rozprawy są fragmentaryczne. Zjawisko Ramana było badane jedynie w NBT (m.in. Zhang i inni, 1996; Kreisel i inni, 2000; Siny i inni, 2001) oraz w stałych roztworach NBT-KBT (Kreisel i inni, 2000). Natomiast zjawisko absorpcji w podczerwieni było badane w NBT oraz w niektórych składach roztworów stałych NBT-PT oraz NBT-ST (Lee i inni, 2002).

6.1.5.1. *Badania ramanowskie*

Ponieważ masa atomowa baru ($m_{Ba}=137.34$) znajduje się pomiędzy masą atomową sodu ($m_{Na}=22.99$) oraz bizmutu ($m_{Bi}=208.98$), należy się spodziewać wpływu masy na charakter widma ramanowskiego oraz absorpcji w podczerwieni. Równocześnie promień jonowy sodu ($r_{Na}=1.02\text{\AA}$) oraz bizmutu ($r_{Bi}=1.03\text{\AA}$) są porównywalne, natomiast promień jonowy baru ($r_{Ba}=1.35\text{\AA}$) jest znacznie większy. Wprowadzenie do NBT jonów baru, powodując znaczną dystorsję sieci krystalicznej, zmienia stałe siłowe i ma wpływ na charakter obydwu widm.

Widmo ramanowskie obserwowane dla NBT w temperaturze pokojowej (rys. 42) jest podobne do opisanego przez Zhanga i innych (1986) oraz Kreisela i innych (2000).



Rys. 42. Widma ramanowskie polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ (1 - $x=0$, 2, $x=0.06$, 3 - $x=0.1$, 4 - $x=0.2$, 5 - $x=0.3$, 6 - $x=0.5$, 7 - $x=0.8$)

Ramanowskie pasma są względnie szerokie, co głównie może być spowodowane nieporządkiem w podsieci A, ale może również wynikać z nakładania się modów ramanowskich. W widmie ramanowskim NBT obserwuje się kilka linii (pasm) 70, 140, 275, 532 i 575 cm^{-1} opisanych od A do E, przy czym pierwsza i dwie ostatnie są najłatwiej uwidocznione. Analizując rys. 42 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości Ba^{2+} :

(1) linia A stopniowo zanika;

(2) linia B doznaje największej ewolucji: najpierw ulega rozmyciu, przesuwa się przy tym w stronę niższych częstotliwości (o $\sim 22 \text{ cm}^{-1}$ dla $x=0.30$), a następnie tworzy szerokie pasmo ($\sim 100\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$) z lokalnymi słabo wyrażonymi liniami zaznaczonymi strzałkami;

(3) linia C przesuwa się w stronę niższych częstotliwości i równocześnie pojawia się nowa linia 333 cm^{-1} , która nie zmienia swojej pozycji;

(4) linie D i E stają się coraz lepiej rozróżnialne, przy czym linia E przesuwa się najpierw w stronę wyższych a następnie w stronę niższych częstotliwości; w miarę jak w systemie NBT-BT zaczyna przeważać drugi składnik, linia E zaczyna zanikać.

Widmo ramanowskie otrzymane dla BT (rys. 42) jest podobne do opisanego w literaturze (Burnstein i inni, 1969).

Niskoczęstotliwościowa linia A (70 cm^{-1}) prawdopodobnie odpowiada drganiom Bi-O. Może o tym świadczyć niska częstotliwość tej linii oraz fakt jej stopniowego zanikania wraz ze wzrostem zawartości lżejszego Ba^{2+} i zmniejszania zawartości ciężkiego Bi^{3+} . Równocześnie pojawiają się nowe, słabe linie o wyższej częstotliwości i prawdopodobnie jedna z nich będzie odpowiadać drganiom Ba-O.

Położenie i kształt pasma B podlega największym zmianom wraz z zawartością domieszki, dlatego pasmo to należałoby kojarzyć z drganiami dotyczącymi podsieci A. Zhang i inni (1986) przyporządkowali to pasmo poprzecznym modom A_1 , które są związane z przesunięciem kationu wzdłuż osi krystalograficznej. Obserwowane w niniejszym eksperymencie przesunięcie tego modu w stronę niższych częstotliwości może być głównie spowodowane rosnącą masą kationów podsieci A, natomiast rozmywanie się tego pasma wraz ze wzrostem zawartości BT wskazuje na wzrost stopnia nieuporządkowania tej podsieci. W przybliżeniu oscylatora harmonicznego, zaniedbując zmiany stałej siłowej, masy i częstotliwości są związane następującą zależnością:

$$(f_{x=0}/f_{x=0.3})^2 \approx M_{x=0.3}/M_{x=0} \quad (28)$$

gdzie $f_{x=0}/f_{x=0.3} \approx 1.08$. W trakcie analizy efektu masy pojawia się trudność spowodowana obecnością trzech różnych jonów (Na^+ , Bi^{3+} , Ba^{2+}) w podsieci A. Problem ten można rozwiązać na dwa sposoby (Kreisel i inni, 2000). Pierwszy, to wykorzystanie tzw. modelu *wirtualnego jonu*, czyli jonu o uśrednionych właściwościach kationów w podsieci A. Model ten jest przydatny w przypadku małych

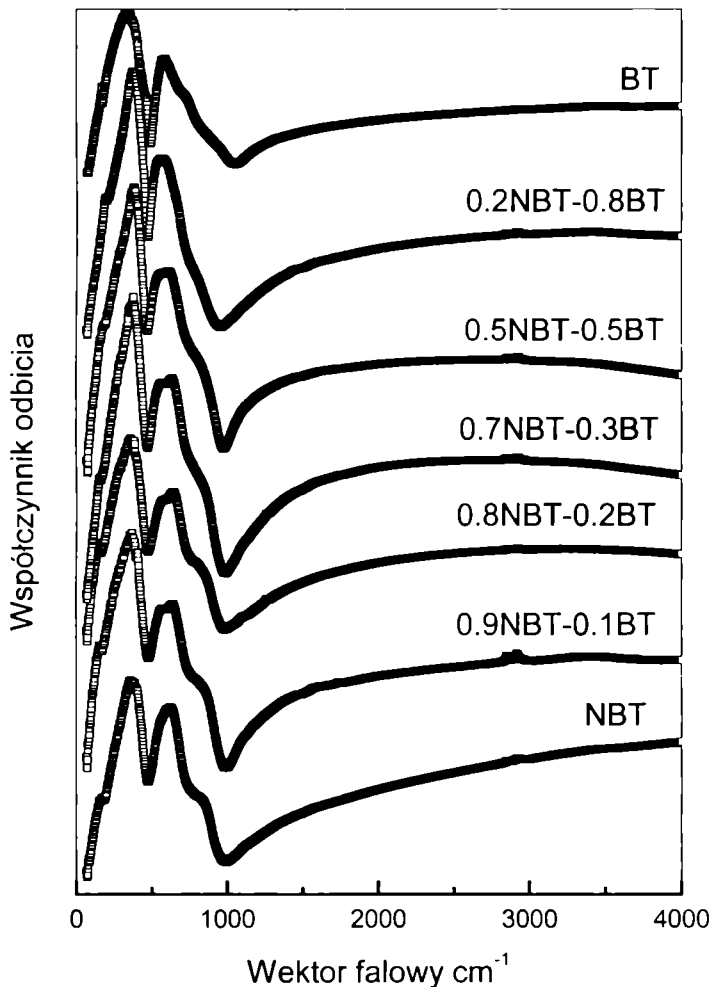
różnic mas oraz stałych siłowych, co nie jest spełnione w przypadku NBT. Masa Bi^{+3} jest znacznie większa od masy Na^+ , a stałe siłowe są różne gdyż wiązania Na-O i Bi-O są różne. Przesunięcie pasma B wyliczone z wykorzystaniem modelu *wirtualnego jonu* jest o jeden rząd wielkości mniejsze od obserwowanego eksperymentalnie. Drugim sposobem jest przyjęcie modelu zachowania wielomodowego, w którym materiał traktuje się jako połączenie zmieniających się kolejno stref bogatszych w jeden lub drugi składnik (strefy te mają wymiary rzędu nanometrów). W NBT powodowałoby to rozdzielenie pasm odpowiadających Na-O i Bi-O, natomiast w NBT-BT – pasm Na-O, Bi-O oraz Ba-O. Powinno to prowadzić do powstania przynajmniej jednej dodatkowej linii w widmie ramanowskim, co potwierdzają wyniki eksperymentalne (rys. 42). Równocześnie doświadczalna wartość $(f_{x=0}/f_{x=0.3})^2 \approx 1.08$ bardzo dobrze zgadza się z $0.7m_{(\text{Na}0.5\text{Bi}0.5)} + 0.3m_{\text{Ba}}/m_{(\text{Na}0.5\text{Bi}0.5)} \approx 1.06$.

Pasmo C (275 cm^{-1}) jest obserwowane w widmie Ramana wielu materiałów perowskitowych (np. w BT, PT, PZT, PLZT). Pierwsze zmiany towarzyszące pojawianiu się dodatkowej linii (333 cm^{-1}) na wysokoczęstotliwościowej części pasma C są już widoczne dla składu 0.94NBT- 0.06BT. Skład ten charakteryzuje się morfotropową granicą fazową pomiędzy fazą o symetrii romboedrycznej i tetragonalnej. Dodatkowa linia jest już wyraźnie widoczna dla składu 0.9NBT-0.1BT posiadającego strukturę o symetrii tetragonalnej. W świetle tych faktów powstanie dodatkowej linii (333 cm^{-1}) związane jest z pojawieniem się struktury tetragonalnej.

Zgodnie z wynikami badań innych materiałów perowskitowych, pasma D i E powinny być czułe na zmiany struktury. Znajduje to potwierdzenie w ewolucji tych pasm wraz ze zmianą zawartości BT (rys. 42). W szczególności dotyczy to pasma E, które zachowuje się podobnie jak dodatkowo pojawiające się pasmo 333 cm^{-1} związane z zmianą struktury z symetrii romboedrycznej w tetragonalną. Wysokoczęstotliwościowe pasma ramanowskie w przypadku tlenków są na ogół spowodowane drganiami związanymi z przesunięciami tlenu (Kreisel i inni, 2000). Dlatego można oczekiwać, że są one niezależne od masy kationu. Jednak kation może wpływać na częstotliwość tych pasm np. poprzez stałą siłową. Ewolucja pasm D i E może być spowodowana zwiększającym się średnim promieniem jonowym kationów podsieci A wraz ze wzrostem zawartości BT.

6.1.5.2. *Badania w podczerwieni*

W materiałach perowskitowych w fazie o symetrii regularnej obserwuje się trzy mody aktywne w podczerwieni. W miarę obniżania symetrii struktury krystalicznej materiału (w wyniku strukturalnych przemian fazowych) ilość modów wzrasta. I tak dla fazy o symetrii układu romboedrycznego oczekuje się 13 modów aktywnych w podczerwieni. W widmie dla NBT (rys. 43) występuje jednak znacznie mniej linii.



Rys. 43. Widma otrzymane metodą spektroskopii w podczerwieni polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$

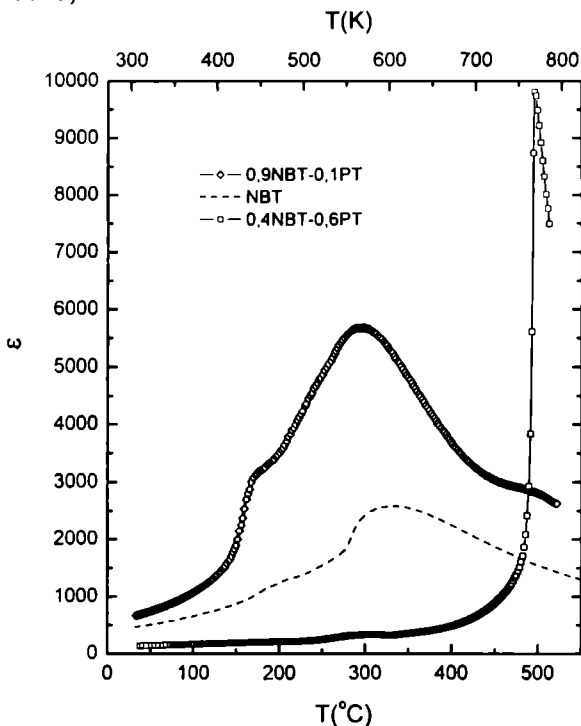
Tę rozbieżność można wyjaśnić zakładając, że część modów może być zdublowanych i mogą się przekrywać w wyniku poszerzenia pasm, natomiast inne mogą być ukryte w tle modów najmocniej wyrażonych. Widmo dla NBT jest podobne do opisanego przez Lee i innych (2002). Położenie linii w tym widmie (w okolicy 150, 350, 620 oraz 850 cm^{-1}) różni się od położenia linii obserwowanych w widmie Ramana. Wprowadzenie do NBT jonów Ba^{2+} powoduje nieznaczne zmiany wysokoczęstotliwościowej (500–900 cm^{-1}) oraz środkowej (200–500 cm^{-1}) części widma. Niskoczęstotliwościowa część widma (poniżej 200 cm^{-1}) wyraźnie ewoluje wraz ze zmianą domieszki i należałoby ją kojarzyć z zjawiskami zachodzącymi w podsięci A. Rozmyte pasmo (100–200 cm^{-1}) zawęża swoją górną granicę co może być związane z wzrastającym wpływem drgań Ba-O.

6.2. Roztwory stałe NBT-PT

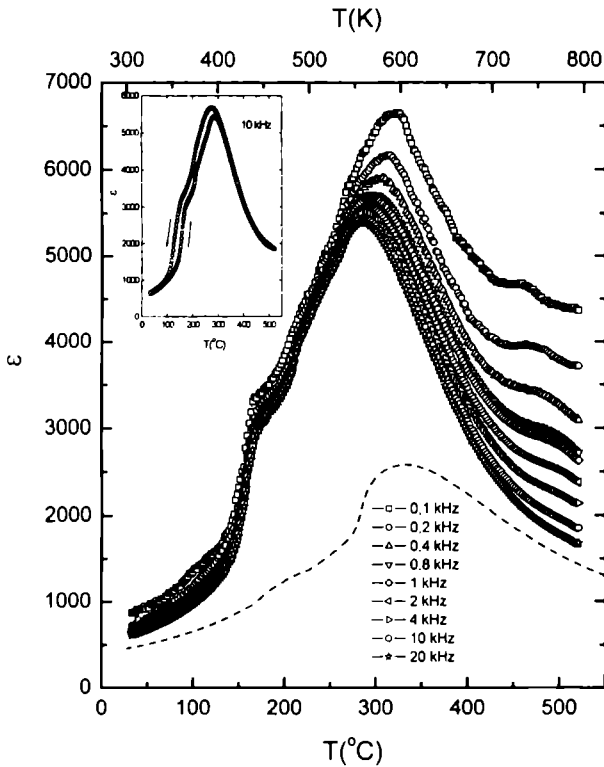
Najlepsze właściwości piezoelektryczne uzyskuje się tworząc roztwory stałe zawierające z jednej strony relaksor, a z drugiej tytanian ołowiu PbTiO_3 (PT), dlatego podjęto badania właściwości układu $(1-x)\text{NBT}-x\text{PT}$. Badania rentgenowskie (Elkechai i inni, 1997) wykazały, że na diagramie fazowym NBT-PT można wyróżnić dwa obszary: obszar o symetrii romboedrycznej (dla dużej zawartości NBT) oraz obszar o symetrii tetragonalnej (dla dużej zawartości PT) przedzielone obszarem współistnienia obu faz ($0.10 < x < 0.18$). W roztworach stałych o symetrii romboedrycznej (dla koncentracji $x > 0.02$) przemiana fazowa zachodzi wprost do fazy o symetrii regularnej (nie obserwuje się pośredniej fazy tetragonalnej).

6.2.1. Właściwości dielektryczne, ferroelektryczne oraz elektrostrykcyjne

Na rys. 44 przedstawiono temperaturową zależność przenikalności elektrycznej ϵ dla reprezentatywnych składów roztworu stałego NBT-PT, a na rys. 45 – temperaturową/częstotliwościową zależność ϵ dla składu $0.9\text{NBT}-0.1\text{PT}$ (Suchanicz i inni, 2002b).



Rys. 44. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej dla wybranych składów polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT}-x\text{PT}$



Rys. 45. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów 0.9NBT-0.1PT. Linia przerywaną zaznaczono temperaturową zależność przenikalności elektrycznej ceramiki NBT ($f = 1$ kHz). Na wstawce pokazano temperaturową zależność przenikalności elektrycznej w procesie grzania i chłodzenia

Porównując te wyniki z wynikami dla NBT, można powiedzieć, że wprowadzenie do NBT jonów Pb^{2+} po pierwsze uwydatnia anomalię związaną z przemianą do fazy ferroelektrycznej (~ 443 K [$\sim 170^\circ C$]) oraz wzmacnia jej cechy relaksacyjne. Po drugie główne, rozmyte maksimum przenikalności elektrycznej silnie zależy od częstotliwości, jednak ze wzrostem częstotliwości przesuwa się w stronę niższych temperatur, a więc przeciwnie niż w relaksorach. Dalsze zwiększanie zawartości Pb^{2+} powoduje zanik anomalii związanej z przemianą do fazy ferroelektrycznej, a profil $\epsilon(T)$ staje się podobny do obserwowanego w czystym PT.

Kształt prądowych pętli histerezy elektrycznej polikryształów 0.9NBT-0.1PT w zakresie temperatur do 443 K ($170^\circ C$) jest typowy dla fazy ferroelektrycznej (Suchanicz i inni, 2002b). Powyżej tej temperatury pętla histerezy zaczyna się deformować. Wprowadzenie do NBT niewielkiej ilości jonów ołowiu Pb^{2+} powoduje zawężenie temperaturowego zakresu występowania fazy ferroelektrycznej. Koreluje to z wynikami badań dielektrycznych (rys. 45). Dalsze zwiększanie zawartości jonów ołowiu powoduje rozszerzenie temperaturowego zakresu występowania fazy ferroelektrycznej (Suchanicz i inni, 2002b).

W literaturze brak danych dotyczących współczynników elektrostrykcyjnych roztworów stałych NBT-PT. Celem uzupełnienia tej luki, oszacowano niektóre z nich dla próbek z zakresu o symetrii romboedrycznej (Suchanicz i inni, 2004). W próbkach z tego zakresu koncentracji nie obserwuje się skokowej zmiany objętości komórki elementarnej podczas strukturalnej przemiany fazowej. Dlatego celem oszacowania zmiany objętości komórki elementarnej (ΔV) towarzyszącej przemianie fazowej, wykorzystano podejście zaproponowane przez Zhao i innych (1998). ΔV wyznaczono jako różnicę objętości komórki elementarnej otrzymanej z ekstrapolacji wysokotemperaturowej zależności $V(T)$ i objętości komórki elementarnej fazy romboedrycznej. Pozwoliło to oszacować objętościowy współczynnik elektrostrykcyjny Q_h , opisujący zmianę objętości komórki elementarnej podczas przemiany fazowej, z następującego wzoru:

$$Q_h = 1/P_s^2 \Delta V/V_c \quad (29)$$

gdzie P_s – polaryzacja spontaniczna (w tym przypadku obliczona z pomiarów pętli histerezy) a V_c – objętość komórki elementarnej wysokotemperaturowej fazy regularnej.

Inny współczynnik elektrostrykcyjny, Q_{44} , związany z dystorsją komórki elementarnej, został oszacowany z wzoru:

$$Q_{44} = 1/P_s^2 (\pi/2 - \alpha) \quad (30)$$

gdzie dystorsja romboedryczna komórki elementarnej ($\pi/2 - \alpha$) jest wyrażona w radianach. Korzystając z równania $Q_h = Q_{11} + 2Q_{12}$, oszacowano współczynnik elektrostrykcyjny Q_{12} . Otrzymane wartości współczynników Q_h , Q_{12} i Q_{44} są porównywalne z otrzymanymi dla innych materiałów perowskitowych (tabela 6).

Tabela 6. Współczynniki elektrostrykcyjne roztworu stałego (1-x)NBT-xPT

Skład	Q_{12}	Q_{44}	Q_h
	$(10^{-2}) \text{ m}^4/\text{C}^2$		
x=0.03	1.71	1.86	7.1
x=0.05	2.01	1.85	7.4
x=0.08	1.77	1.69	6.4
x=0.1	2.03	1.75	6.2
x=0.6	2.23	–	5.7
x=0.7	2.25	–	5.5

Temperatury przemiany fazowej badanych materiałów są wysokie. Przy tych temperaturach zwykle wysokie przewodnictwo elektryczne materiału utrudnia pomiary odkształcenia elektrostrykcyjnego metodą konwencjonalną, a w wielu przypadkach je uniemożliwia. Dodatkowo, użyta procedura obliczania objętościowego współczynnika elektrostrykcyjnego Q_h pozwala wyeliminować wpływ

obszarów polarnych. W pomiarach metodą konwencjonalną obszary polarne wpływają na wartość Q_h , chociaż nie wnoszą wkładu do zmian objętości komórki elementarnej (Zhao i inni, 1998).

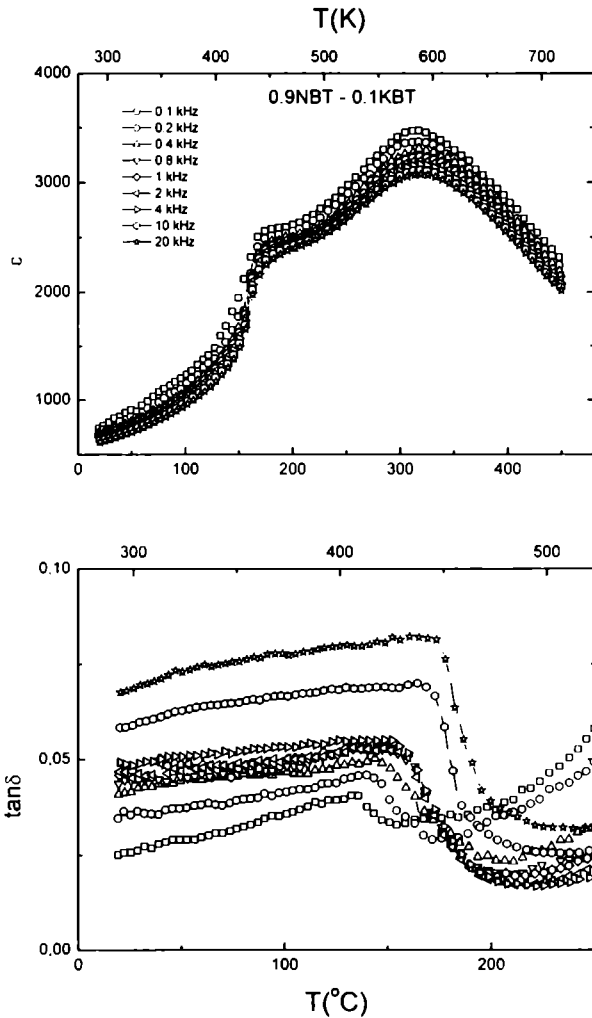
Dielektryczne i ferroelektryczne właściwości stałych roztworów NBT-PT o małej zawartości PT różnią się niewiele od właściwości NBT. Może to wynikać z faktu, że jon Pb^{2+} ma dużą polaryzowalność podobnie jak zastępowany jon Bi^{3+} . Dla dużych zawartości PT większy promień jonowy jonu Pb^{2+} w porównaniu z promieniem jonowym jonu Bi^{3+} , powodując zniekształcenie sieci oraz indukując naprężenia, zaczyna grać główną rolę. W tym przypadku zachowanie materiału jest podobne do zachowania PT (m.in. duża wartość ϵ oraz wysokie T_m , ostra przemiana fazowa pierwszego rodzaju).

6.3. Roztwory stałe NBT-KBT

6.3.1. Właściwości dielektryczne

Granica morfotropowa w układzie $(1-x)NBT-xKBT$ występuje przy koncentracji $x=0.4-0.5$ (Elkechai i inni, 1996).

Na rys. 46 przedstawiono temperaturowe/częstotliwościowe zmiany przenikalności elektrycznej ϵ oraz stratności dielektrycznej $\tan\delta$ dla $0.9NBT-0.1KBT$ (Suchanicz i inni, 2003d). Oprócz głównego maksimum $\epsilon(T)$, występuje dodatkowa anomalia w okolicy temperatury 423 K (150°C) związana z zanikiem fazy ferroelektrycznej. Anomalia ta jest wyraźniejsza oraz wykazuje charakter bardziej relaksacyjny w porównaniu z NBT. Relaksacyjne cechy wykazuje również $\tan\delta(T)$.



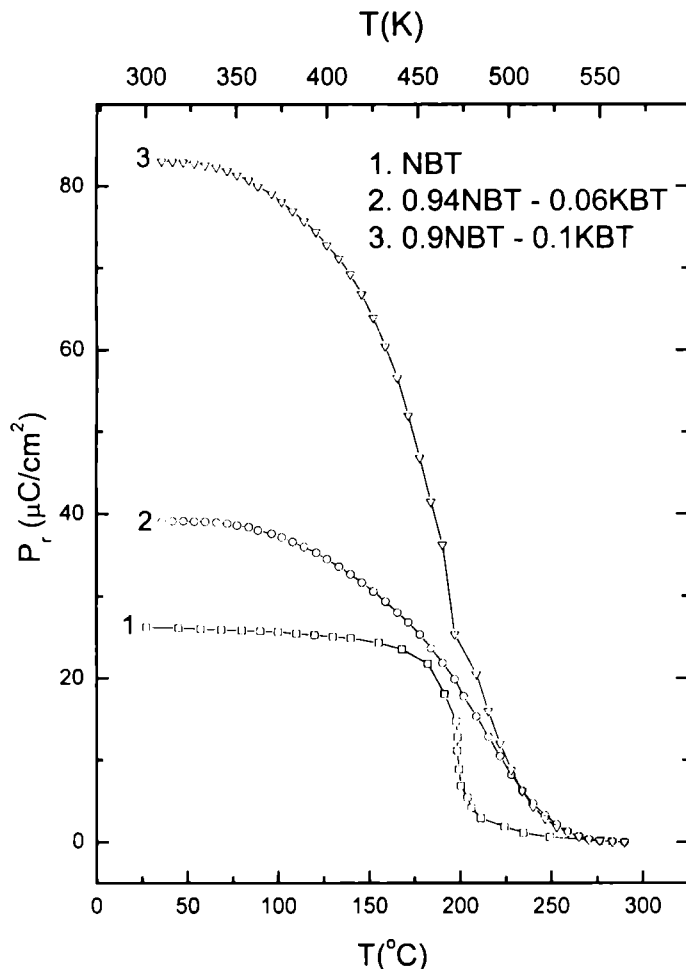
Rys. 46. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat dielektrycznych polikryształów 0.9NBT-0.1KBT

6.3.2. Właściwości ferroelektryczne

Wprowadzenie do NBT jonów K^{1+} wywołuje wzrost polaryzacji pozostałej (rys. 47).

Na podstawie prądowych pętli histerezy elektrycznej polikryształów 0.9NBT-0.1KBT można stwierdzić, że poniżej temperatury około 423 K (150 $^{\circ}\text{C}$) materiał wykazuje właściwości ferroelektryczne (Suchanicz i inni, 2003d). Pomiary dielektryczne również wyróżniają tę temperaturę (rys. 46). W wyższych temperaturach pętle histerezy deformują się i w miejsce jednego maksimum prądu poja-

wiają się dwa maksima. Wprowadzenie do NBT niewielkiej liczby jonów potasu K^+ (≤ 10 mol%) powoduje zawężenie temperaturowego zakresu fazy ferroelektrycznej. Dalszy wzrost zawartości tych jonów powoduje rozszerzenie temperaturowego zakresu fazy ferroelektrycznej.



Rys. 47. Temperaturowa zależność polaryzacji pozostałej niektórych składów polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$

6.4. Roztwory stałe NBT-ST

Przemiana fazowa w ST z fazy o symetrii regularnej do fazy o symetrii tetragonalnej występuje w okolicy temperatury 105 K (-168°C), dlatego w układzie NBT-ST należy się spodziewać morfotropowej granicy fazowej dla składów

o wysokiej zawartości tego składnika i w zakresie temperatur poniżej temperatury pokojowej. Roztwór stały NBT-ST jest interesujący ze względu na występowanie właściwości relaksacyjnych oraz zdolność do przestrajania polem elektrycznym.

6.4.1. Właściwości dielektryczne

Na rys. 48 przedstawiono temperaturowe/częstotliwościowe zależności przenikalności elektrycznej dla wybranych składów roztworu stałego NBT-ST (Mercurio i inni, 2002).

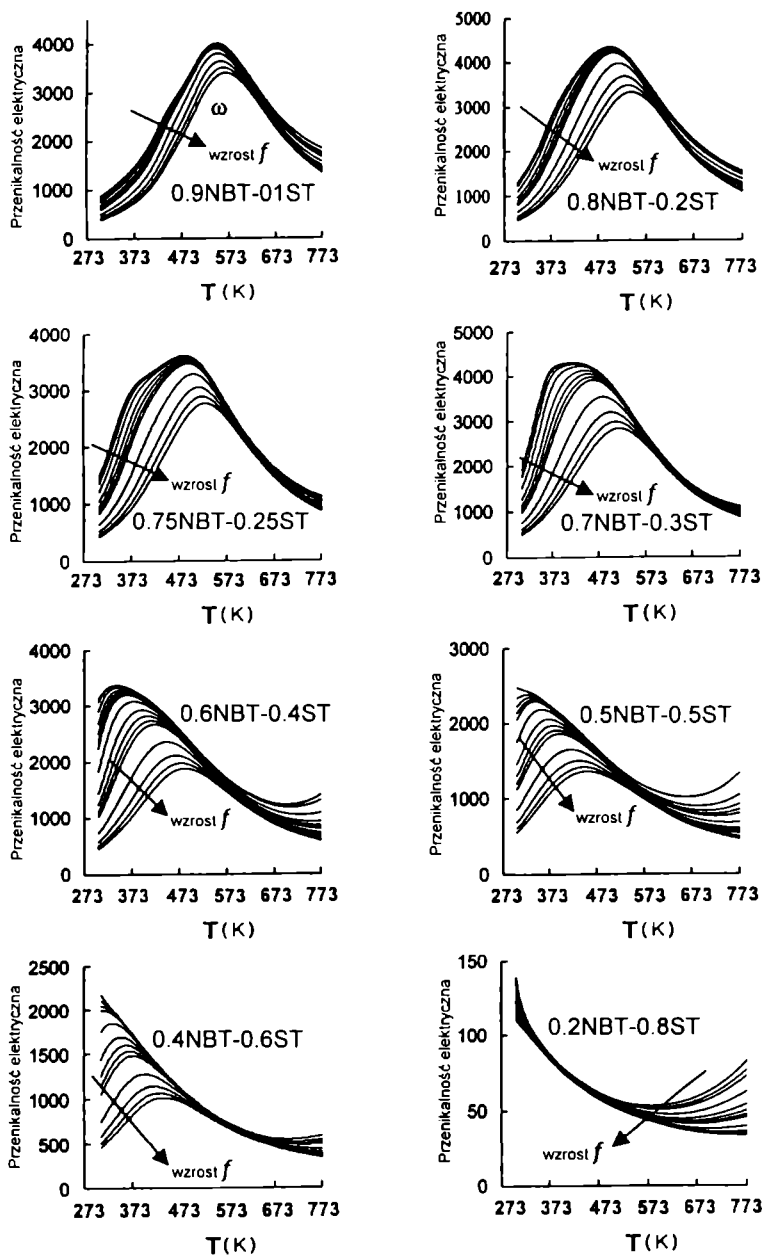
Wprowadzenie do NBT jonów Sr^{2+} powoduje początkowo ewolucję anomalii $\epsilon(T)$, związanej z przemianą do fazy ferroelektrycznej, a następnie jej zanik. Dla składów powyżej $x=0.3$, $\epsilon(T)$ ma jedno maksimum wykazujące wyraźne cechy relaksacyjne.

Wśród wielu koncepcji teoretycznych, próbujących opisać zachowanie relaksatorów, często spotykanym sposobem jest związanie temperatury T_m z częstotliwością pola pomiarowego relacją Vogela-Fulchera (Viehland i inni, 1990; Tagantsev, 1994):

$$f=f_0\exp[-E_a/k(T_m-T_f)] \quad (31)$$

gdzie f – częstotliwość, E_a – energia aktywacji, k – stała Boltzmana, a T_f – temperatura *zamrażania* obszarów polarnych. Zastosowanie tej relacji do wyników otrzymanych dla roztworów stałych NBT-ST w zakresie częstotliwości $f=20$ Hz-1 MHz dało fizycznie racjonalne wyniki. Przykładowo dla składu 0.5NBT-0.5ST otrzymano następujące wartości: $f_0=7 \times 10^9$ Hz, $E_a=0.25$ eV i $T_f=73$ K (-200°C), które sugerują, że roztwory stałe NBT-ST wykazują właściwości szkieł dipolowych. Celem potwierdzenia tego wniosku niezbędnym byłoby wykonanie pomiarów w szerszym zakresie częstotliwości.

W miarę wzrostu zawartości ST, właściwości ferroelektryczne roztworów stałych NBT-ST ulegają osłabieniu.



Rys. 48. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT}-x\text{ST}$

6.4.2. Właściwości przestrajania polem elektrycznym

Materiały przestrajalne polem elektrycznym (ang. *electric-field tunable materials*) znajdują zastosowanie m.in. w przesuwnikach fazowych, filtrach itp. Zastosowania te wymagają materiałów o wysokim współczynniku przestrajania oraz niskich stratach dielektrycznych. Jednak wysokiemu współczynnikowi przestrajania na ogół towarzyszą wysokie straty dielektryczne. Celem uzyskania równowagi pomiędzy nimi wprowadza się domieszki do roztworów stałych niektórych substancji. Materiałami najbardziej intensywnie badanymi pod tym względem są $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$ oraz $(\text{Sr},\text{Pb})\text{TiO}_3$ z domieszkami MgO lub MgTiO_3 . Jednak powtarzalność oraz stabilność ich właściwości pozostawiają wiele do życzenia (Yu i inni, 2002), dlatego poszukiwane są nowe materiały.

Współczynnik przestrajania (k) wylicza się z wzoru:

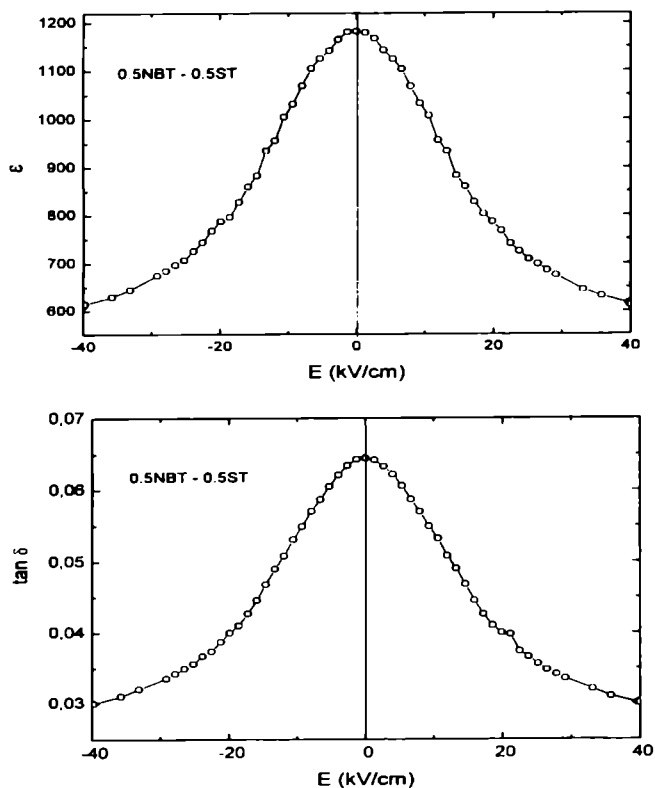
$$k = [\varepsilon(0) - \varepsilon(E)] / \varepsilon(0) \quad (32)$$

gdzie $\varepsilon(0)$ oraz $\varepsilon(E)$ – odpowiednio przenikalność elektryczna przy natężeniu pola elektrycznego $E=0$ oraz przy $E \neq 0$.

Na rys. 49 przedstawiono zależność przenikalności elektrycznej ε oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$ od natężenia stałego pola elektrycznego dla polikryształów 0.5NBT-0.5ST w temperaturze pokojowej.

Współczynnik przestrajania dla tego składu dla pola $E=20$ kV/cm wynosi około 36%, a $\tan\delta$ maleje przy tym od wartości 0.065 do wartości 0.04. Dla pola $E=40$ kV/cm, $k \approx 48\%$, a $\tan\delta \approx 0.03$. Dla porównania współczynnik przestrajania dla polikrystalicznego NBT w temperaturze pokojowej dla pola elektrycznego $E=20$ kV/cm wynosi około 24%. Straty dielektryczne maleją przy tym z 0.08 do 0.05. Dla pola $E=40$ kV/cm, $k \approx 30\%$ a $\tan\delta \approx 0.035$. Roztwory stałe NBT-ST posiadające stosunkowo duży współczynnik przestrajania i równocześnie niskie straty dielektryczne są obiecującym materiałem do zastosowania w elektronice mikrofalowej.

Wśród badanych w niniejszej pracy materiałów najlepsze właściwości mechaniczne wykazuje NBT oraz roztwory stałe NBT-BT (tabela 7).



Rys. 49. Zależność przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat dielektrycznych od natężenia stałego pola elektrycznego w temperaturze pokojowej dla polikryształów 0.5NBT-0.5ST

Tabela 7. Stale materiałowe otrzymanych materiałów (m, fx – monokryształ otrzymany metodą *flux*; m,Cz – monokryształ otrzymany metodą Czochralskiego; p – polikryształ otrzymany metodą konwencjonalną; p, gp – polikryształ otrzymany metodą prasowania na gorąco)

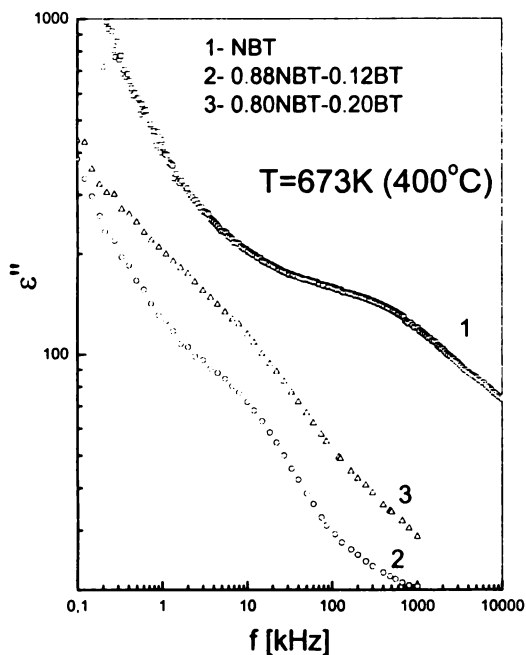
Material	Liczba Poissona ν	Moduł Younga Y (GPa)	Moduł sztywności c (GPa)
NBT (m, fx)	0.295	138	53.08
NBT (m, Cz)	0.294	140	54.07
NBT (p)	0.254	134	53.43
NBT (p, gp)	0.265	136	53.57
0.96NBT-0.04BT (m, fx)	0.294	138	53.12
0.94NBT-0.06BT (m, fx)	0.284	139	54.12
0.86NBT-0.14BT (m, Cz)	0.301	138	53.04
0.8NBT-0.2BT (p)	0.271	125	48.90
0.7NBT-0.3BT (p)	0.295	127	49.02
0.5NBT-0.5BT (p)	0.286	132	51.31
0.2NBT-0.8BT (p)	0.285	134	51.96
0.97NBT-0.03PT (p)	0.246	110	44.07
0.92NBT-0.08BT (p)	0.235	109	43.98
0.8NBT-0.2PT (p)	0.216	104	42.96
KBT(p)	0.274	120	47.09
0.94NBT-0.06KBT (p)	0.295	122	47.28
0.9NBT-0.1KBT (p)	0.301	124	47.45

Podsumowanie i wnioski końcowe

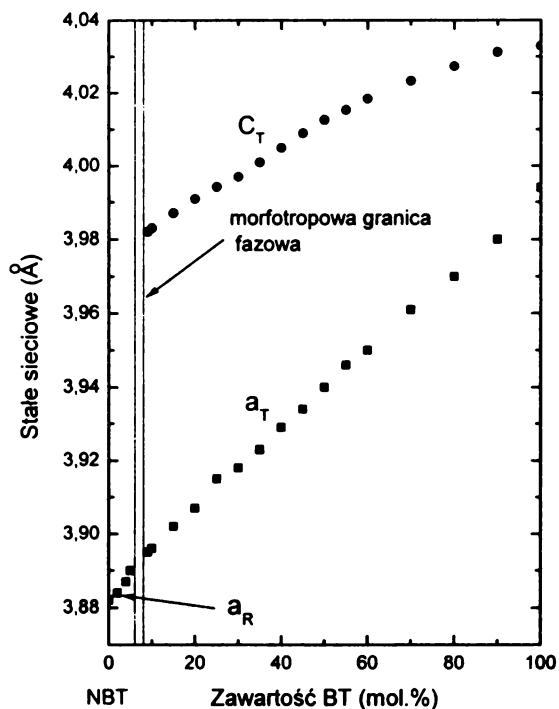
Otrzymanie dobrej jakości monokryształów i polikryształów badanych materiałów pozwoliło osiągnąć jeden z podstawowych celów pracy. Przeprowadzone prace technologiczne zaowocowały otrzymaniem materiałów bezołowiowych, a więc przyjaznych środowisku w formie monokryształów o stosunkowo dużych rozmiarach oraz w formie polikryształów. Niektóre z właściwości tych materiałów są porównywalne z właściwościami powszechnie stosowanego PZT. Właściwości te mogą ulec dalszej optymalizacji poprzez modyfikowanie składu chemicznego. Temperatura spiekania otrzymanych polikryształów jest o 100–150 K niższa niż dla PZT, co jest niezwykle ważne w technologii obwodów scalonych. Dobra jakość otrzymanych materiałów pozwoliła na zbadanie ich podstawowych właściwości.

Przeprowadzone badania potwierdziły sugerowaną przez Vakhrusheva i innych (1985) możliwość istnienia w NBT obszarów polarnych, które w dużej mierze determinują właściwości materiału. Występowanie tych obszarów jest konsekwencją nieuporządkowanego rozłożenia jonów Na^+ i Bi^{3+} w podsieci A. Lokalnie w materiale występują mikroobszary z niedomiarem lub nadmiarem jonów Bi^{3+} . Bizmut, ze względu na dużą polaryzowalność ma tendencję do tworzenia stanu ferroelektrycznego. Tam gdzie jest jego nadmiar powstają obszary polarne. Zachowanie się tych obszarów w polu elektrycznym może być źródłem relaksacyjnego charakteru anomalii przenikalności elektrycznej w okolicy temperatury 473 K (200°C). Jednak cechy relaksacyjne są słabo wyrażone, czego powodem mogą być zbyt małe rozmiary (promień korelacji) obszarów polarnych. Celem zweryfikowania tego przypuszczenia, przeprowadzono badania dyspersji dielektrycznej tych materiałów, w których zachowania relaksacyjne są wyraźniejsze (rys. 50).

Relaksacja dielektryczna w NBT-BT występuje przy niższej częstotliwości niż w NBT. Wynika stąd, że jeżeli za relaksację dielektryczną odpowiedzialne są obszary polarne, to ich rozmiary (promień korelacji) są większe w NBT-BT. Oznacza to, że materiał zaczyna wykazywać cechy relaksacyjne po osiągnięciu przez obszary polarne pewnych *krytycznych* rozmiarów. Oszacowana szybkość zmniejszania się częstotliwości relaksacji (wzrostu średniego czasu relaksacji) wraz ze wzrostem zawartości BT wynosi około 57 kHz/mol% w zakresie 0–12mol% oraz około 0.25 kHz/mol% dla zakresu 13–20mol% zawartości BT. Po wprowadzeniu do NBT ferroaktywnych jonów, takich jak Ba^{+2} , Pb^{+2} , Sr^{+2} , zwiększamy nieporządek w podsieci A oraz zwiększa się średnia objętość komórki elementarnej (rys. 51). Sprzyja to powstawaniu stanu ferroelektrycznego a oddziaływania elektryczne zaczynają być skorelowane na większą odległość. Konsekwencją tego jest powstawanie obszarów polarnych o większych rozmiarach.



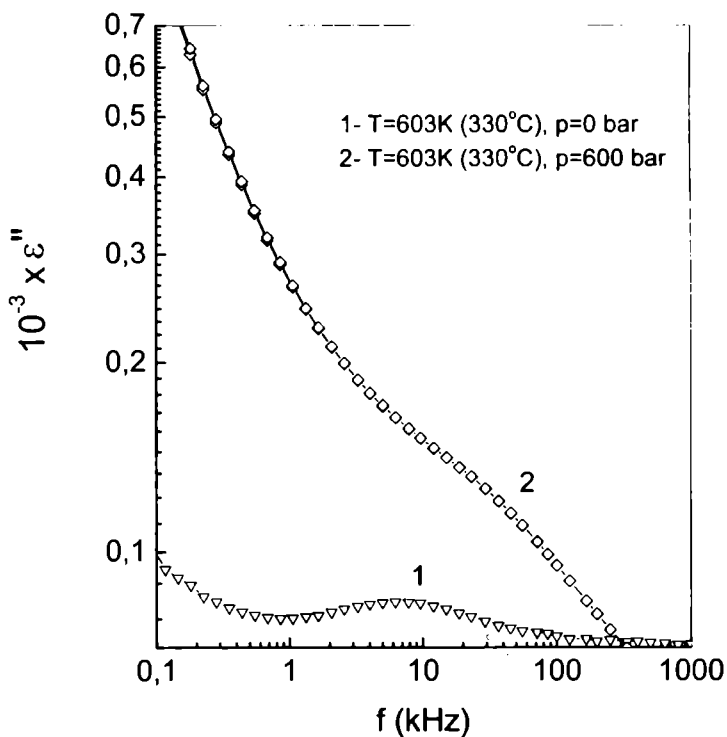
Rys. 50. Częstotliwościowa zależność urojonej składowej przenikalności elektrycznej niektórych składów polikrystalicznego roztworu stałego (1-x)NBT-xBT



Rys. 51. Zależność stałych sieciowych od zawartości BT roztworów stałych NBT-BT

Ze wzrostem nacisku osiowego relaksacja dielektryczna przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości (rys. 52). Oznacza to, że rozmiary (promień korelacji) obszarów polarnych ulegają zmniejszeniu w miarę wzrostu nacisku osiowego, co jest zgodne z wynikami badań wpływu ciśnienia hydrostatycznego na właściwości ferroelektryków relaksacyjnych (Samara, 2003). Oszacowana szybkość zwiększania się częstotliwości relaksacji wraz z wzrostem nacisku osiowego wynosi około 100 kHz/kbar.

Występowanie obszarów polarnych w badanych materiałach wiąże się głównie z nieuporządkowanym rozłożeniem jonów w podsieci A. Sprzyja temu również obecność defektów punktowych. Jeżeli stężenie defektów przekracza 0.1 at.%, to oddziałują one nie tylko z siecią macierzystą, ale także między sobą. Również lokalna niestechiometria składu, nieunikniona w szczególności w roztworach stałych, będzie sprzyjać tworzeniu się obszarów polarnych. W obu przypadkach mogą również pojawiać się defekty rozciągłe (Dereń, Haber, Pampuch, 1977; Mrowec, 1979). W badanych materiałach defektami punktowymi mogą być luki kationowe (głównie w podsieci A) i anionowe powstające w wysokotemperaturowym procesie technologicznym. Szczególnie dotyczy to kryształów otrzymanych metodą Czochralskiego.



Rys. 52. Częstotliwościowa zależność urojonej składowej przenikalności elektrycznej polikryształów NBT przy nacisku osiowym $p=0$ oraz 600 bar

Na podstawie przeprowadzonych prac technologicznych oraz badań eksperymentalnych można sformułować następujące wnioski:

NBT

1. Struktura NBT jest nieuporządkowana w podsieci A.
2. W NBT obserwuje się dwie strukturalne przemiany fazowe: z fazy o symetrii regularnej do fazy o symetrii tetragonalnej w okolicy temperatury 813 K (540°C) oraz z fazy o symetrii tetragonalnej do fazy o symetrii romboedrycznej w okolicy temperatury 533 K (260°C). Obu przemianom towarzyszy współistnienie faz.
3. Potwierdzone zostało istnienie w NBT obszarów polarnych oraz ich stabilizowanie poniżej temperatury 553 K (280°C). Obszary te mają istotny wpływ na właściwości tego materiału.
4. NBT w niskotemperaturowym zakresie zachowuje się jak materiały szkliste. Wykazano, że zachowanie to jest cechą materiału, to znaczy nie zależy np. od stopnia zdefektowania, istnienia granic ziaren itp.

KBT

1. Otrzymanie po raz pierwszy dobrej jakości polikryształów KBT pozwoliło zbadać jego podstawowe właściwości.
2. Wykazano, że wywołująca kontrowersje faza wykazuje uporządkowanie ferroelektryczne.
3. Zachowanie polaryzacji pozostałej wskazuje na występowanie w KBT obszarów polarnych powyżej T_m .

Roztwory stałe na bazie NBT

1. Materiały bezołowiowe na bazie NBT, będące przedmiotem badań niniejszej pracy można stosunkowo łatwo otrzymać zarówno w postaci monokrystalicznej jak i polikrystalicznej.
2. Faza ferroelektryczna roztworów stałych na bazie NBT wykazuje cechy relaksora. Cechy te najmocniej uwidaczniają się w roztworach stałych NBT-BT oraz NBT-ST.
3. Struktura domenowa NBT oraz roztworu stałego NBT-BT może być formowana naciskiem osiowym. Stwarza to możliwość kontrolowanej zmiany właściwości tych materiałów.
4. Parametr charakteryzujący jakość przetwornika elektromechanicznego to jest gęstość energii odkształcenia osiąga większą wartość dla NBT i roztworu stałego NBT-BT niż dla szeroko stosowanego PZT.
5. Wykazano, że:
 - NBT oraz NBT-BT są dobrymi kandydatami do wykorzystania w sensorach, elementach piezoelektrycznych oraz aktuatorach. Mogą być również wykorzystane jako niepiezoelektryczne elementy czujnika w miernikach nacisku,
 - roztwór stały NBT-ST charakteryzuje się dużym współczynnikiem przestrajanania i może znaleźć zastosowanie w elektronice mikrofalowej.

6. Badane materiały charakteryzują się stosunkowo dużym polem koercji. Ponadto polaryzacja spontaniczna i pole koercji nie zmieniają się znacznie w funkcji przyłożonego nacisku. Cechy te mogą być wykorzystane do zastosowania tych materiałów w urządzeniach i układach pracujących w trudnych warunkach.
7. Wykazano, że stosowanie materiałów chemicznie niejednorodnych, lecz o zbliżonej strukturze może zdecydowanie zwiększyć możliwości aplikacyjne.

Summary

The monocrystals and ceramics of bismuth-sodium titanate $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and solid solutions on its base have been obtained with BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and PbTiO_3 . Most of these materials do not contain lead, so they are environment friendly. They were put to the experimental research (structural, dielectric, piezoelectric, piroelectric). The low temperature behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ is similar to this observed for glass-like materials, what is characteristic for materials revealing structural disorder. It has been shown that this behaviour is a feature of material and does not depend on its degree of purity. It has been shown that formation of solid solutions on the base of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ induces the ferroelectric phase with relaxor features, what finds its best expression in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 solid solutions. The domain structure of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 can be formed using the axial pressure what enables the control of regulation of their properties. It has been shown that the best prospect of application reveales $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 solid solutions and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 . They can be used, among other things, as piezoelements, in actuators with high efficiency, sensors, pressure meters, and in microwave electronics. It has been shown that the investigated materials contain in their structure the polar regions, which strongly influence their properties. The thesis, that the using of materials with non-homogeneous composition and with similar structure can higly increase the possibilities of application, has been confirmed.

Literatura

- Achibad T., Boukenter A., Duval E., *J.Chem.Phys.*, **99**, 2046 (1993)
- Ackerman D.A., Moy D., Potter R.C., Anderson A.C., Lawless W.N., *Phys.Rev.*, **B23**, 388 (1981), oraz literatura tam cytowana
- Bidault O., Maglione M., Actis M., Kchikech M., *Phys.Rev.*, **B52**, 4191 (1995), oraz literatura tam cytowana
- Burnstein E., Ushioda S., Pinczuk A., Scott J.F., *Light Scattering Spectra of Solids*, Springer-Verlag, New York (1969)
- Dai X., DiGiovanni A., Viehland D., *J.Appl.Phys.*, **74**, 3399 (1993)
- De Yoreo J.J., Pohl R.O., Burns G., *Phys.Rev.*, **B52**, 5780 (1985)
- Dereń J., Haber J., Pampuch R., *Chemia ciała stałego*, PWN, Warszawa (1977)
- Drulis M., Suchanicz J., *Phys.Stat.Sol.*, (**a**)**177**, 367 (2000)
- Elkechai O., Manier M., Mercurio J.P., *Phys.Stat.Sol.*, (**a**)**157**, 499 (1996)
- Elkechai O., Marchet P., Thomas P., Manier M., Mercurio J.P., *J.Mater.Chem.*, **7**, 91 (1997)
- Elwell D., Schell H.J., *Crystal Growth from High Temperature Solutions*, Academic Press, London (1975)
- Emelianov S.M., Raievsky I.P., Savenko F.I., Popov J.M., Zaicev S.M., Mazankina N.S., *Fiz.Tv.Tela*, **29**, 2511 (1987)
- Fedorov F.I., *Teorya uprugich voln v kristallah*, Nauka, Moskva (1965)
- Fiesenko E.G., Filipev V.S., Kuprynov M.F., *Fiz.Tv.Tela*, **11**, 466 (1969)
- Fiesenko E.G., Gavrilaczenko V.G., Semencev A.F., *Domennaya struktura kristallov*, Rostov n/ Donu (1990)
- Fontana A., Rocca F., Fontana M.P., Rosi B., Dianoux A.J., *Phys.Rev.*, **B41**, 3778 (1990)
- Gadzeev M.S., AbeeV A.K., Isupov V.A., Ismailzade I.G., *Fiz.Tv.Tela*, **27**, 2507 (1985)
- Galasso F., *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*, Pergamon Press, Oxford, London (1966)
- Hilczer B., *Wykłady II Sympozjum*, INT i BS PAN, Wrocław (1979)
- IEEE Standard on Piezoelectricity*, ANSI/IEEE Std. 176 (1987)
- Isupov V.A. Pronin I.P., Kruzina T.V., *Ferroelectrics Lett.*, **2**, 205 (1984)
- Ivanova V.V., Venevcev A.G., Zdanov J.N., *Izv.Ak. Nauk SSSR, Seria fiz.*, **26**, 354 (1962)
- Jaffe B., Cook W.R., Jaffe H., *Piezoelektriczeskaya keramika*, Izd. Mir, Moskva (1974)
- Janovsky V.K., Voronkova V.J., *J.Cryst.Growth*, **52**, 654 (1981)
- Jona F., Shirane G., *Ferroelectric Crystals*, Dover, New York (1993)
- Jones G.O., Thomas P.A., *Acta Crystal.*, **B56**, 426 (2000)

- Jones G.O., Thomas P.A., *Acta Crystal.*, **B58**, 168 (2001)
- Komine S., Iguchi E., *J.Phys.: Condens.Matter*, **14**, 2043 (2002)
- Koralewski M., Stankowska J., Iglesias J., Gonzalo J.A., *J.Phys.:Condens.Matter*, **8**, 4079 (1996)
- Kreisel J., Glazer A.M., Jones G., Thomas P.A., Abello L., Lucazeau G., *J.Phys.: Condens.Matter*, **12**, 3267 (2000)
- Kruzina T.V., Duda V.M., Suchanicz J., *J.Mat.Sci.Eng.*, **B87**, 48 (2001)
- Kruzina T.V., Gene B., Isupov V.A., Synyakov E.V., *Krystallografya*, **26**, 852 (1981)
- Kusz J., Suchanicz J., Bohm H., Warczewski J., *Phase Transitions*, **70**, 223 (1999)
- Lee J.K., Houg K.S., Kim C.K., Park S.E., *J.Appl.Phys.*, **91**, 4538 (2002)
- Lines M.E., Glass A.M., *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977)
- Lis J., Pampuch R., *Spiekanie*, Wydawnictwo AGH, Kraków (2000)
- Malinovsky V.K., Novikov V.N., Parshin P.P., Sokolov A.P., Zemlyanov A.P., *Europhysic Lett.*, **1**, 43 (1990)
- Mercurio J.P., Marchet P., Said S., Gomah-Pettry J.R., Suchanicz J., *104th American Ceramic Society Meeting, 28.04–1.05.2002*, St. Louis (USA)
- Molak A., Suchanicz J., *Ferroelectrics*, **189**, 53 (1996)
- Mrowec S., *Defekty struktury i zjawiska transportu w kryształach jonowych*, Ossolineum, Wrocław–Warszawa–Kraków–Gdańsk (1979)
- Nadachowski F., Jonas S., Ptak W., *Wstęp do projektowania technologii ceramicznych*, Wydawnictwo AGH, Kraków (1999)
- Nye I.F., *Własności fizyczne kryształów*, PWN, Warszawa (1957)
- Pampuch R., *Siedem wykładów o ceramice*, Wydawnictwo AGH, Kraków (2001)
- Pampuch R., *Zarys nauki o materiałach*, PWN, Warszawa (1977)
- Pampuch R., Błażewicz S., Górny G., *Materiały ceramiczne dla elektroniki*, Wydawnictwo AGH, Kraków (1993)
- Park S.E., *J.Am.Cer.Soc.*, **77**, 2641 (1994)
- Park S.E., Hong K.S., *J.Appl.Phys.*, **79**, 383 (1996)
- Park S.E., Hong K.S., *J.Mater.Res.*, **12**, 2152 (1997)
- Park S.E., Chung S.J., Kim I.T., Hong S.J., *J.Am.Cer.Soc.* **77**, 2641 (1994)
- Perez-Jubindo M.A., Tello M.J., Fernandez J., *J.Phys.D:Appl.Phys.*, **14**, 2305 (1981)
- Piekarczyk J., *Inżynieria Materiałowa*, **13**, 72 (1992)
- Piekarczyk J., Hennicke H.W., Pampuch R., *cfi/Ber.D.K.G.*, **59**, 227 (1982)
- Pronin J.P., Syrnikov P.P., Isupov V.A., Egorov V.M., Zaitseva N.V., *Ferroelectrics*, **52**, 395 (1980)
- Ranachowski J., *Elektroceramika* (praca zbiorowa), PWN, Warszawa (1981)
- Rękas M., *Własności elektryczne i struktura defektów metatytanianu baru*, Wydawnictwo AGH, Kraków 1986
- Roleder K., Franke I., Glazer A.M., Thomas P.A., Miga S., Suchanicz J., *J.Phys.: Condens.Matter*, **14**, 5399 (2002)
- Roleder K., Suchanicz J., Kania A., *Ferroelectrics*, **89**, 1 (1989)

- Sakata K., Masuda I., *Ferroelectrics*, **7**, 347 (1974)
- Samara G.A., *J.Phys.: Condens.Matter*, **15**, R367 (2003)
- Scott J.F., Ledbetter H., *Z.Phys.*, **B104**, 635 (1997)
- Siny I.G., Husson E., Beny I.M., Lushnikov S.G., Rogacheva E.A., Surnikov P.P., *Physica*, **B293**, 382 (2001)
- Smolenski G.A., Agranovskaya.A.I., *Zhr.Tech.Fiz.*, **28**, 1491 (1958)
- Smolenski G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., Krainik N.N., Pasynkov R.E., Sokolov A.I., Iushin N.K., *Fizika segnetoelektricheskikh jawleniy*, Izd., Nauka, Leningrad (1985)
- Smolenski G.A., Isupov V.A., *Zhr.Tech.Fiz.*, **24**, 1375 (1954)
- Smolenski G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I., Popov S.N., *Fiz.Tv.Tela*, **2**, 2906 (1960)
- Stankowska J., *Badanie korelacji pomiędzy strukturą domenową a własnościami dielektrycznymi kryształów grupy TGS*, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań (1975)
- Steiner O., Tagantsev E.L., Setter N., *J.Eur.Cer.Soc.*, **19**, 1243 (1999)
- Suchanicz J., *Cond.Matter Phys.*, **2**, 649 (1999)
- Suchanicz J., *Ferroelectrics*, **209**, 561 (1998a)
- Suchanicz J., *J.Mat.Sci.*, **37**, 489 (2002)
- Suchanicz J., *J.Mat.Sci.Eng.*, **B55**, 114 (1998b)
- Suchanicz J., *J.Phys.Chem.Solids*, **62**, 1271 (2001)
- Suchanicz J., praca w przygotowaniu (2004)
- Suchanicz J., Dambekalne M., Shebanovs L., Stenberg A., Garbarz-Glos B., Smiga W., Kus C., *Ferroelectrics*, **289**, 53 (2003e)
- Suchanicz J., Drulis M., *Phys.Stat.Sol.*, **(a)164**, 683 (1997)
- Suchanicz J., Gavshin M.G., Kudzin A.Y., Kus C., *J.Mat.Sci.*, **36**, 1981 (2001a)
- Suchanicz J., Jeżowski A., Poprawski R., *Phys.Stat.Sol.*, **(a)169**, 209 (1998)
- Suchanicz J., Jeżowski A., Poprawski R., Dacko S., *Phys.Stat.Sol.*, **(b)221**, 789 (2000)
- Suchanicz J., Kania A., praca w przygotowaniu (2004)
- Suchanicz J., Kusz J., Bohm H., *Mat.Sci.Eng.*, **B97**, 154 (2003c)
- Suchanicz J., Kusz J., Bohm H., Duda H., Mercurio J.P., Konieczny K., *J.Europ.Cer.Soc.*, **23**, 1559 (2003b)
- Suchanicz J., Kwapuliniski J., *Ferroelectrics*, **165**, 249 (1995)
- Suchanicz J., Mercurio J.P., Konieczny K., *Ferroelectrics*, **268**, 249 (2002) (a)
- Suchanicz J., Mercurio J.P., Konieczny K., Kruzina T.V., *Ferroelectrics*, **290**, 161 (2003d)
- Suchanicz J., Mercurio J.P., Marchet P., Kruzina T.V., *Phys.Stat.Sol.*, **(b)225**, 459 (2001b)
- Suchanicz J., Mercurio J.P., Said S., *Ferroelectrics*, **290**, 169 (2003) (a)
- Suchanicz J., Mercurio J.P., Said S., Garbarz-Glos B., *Phys.Stat.Sol.*, **(a) 193**, 179 (2002b)
- Suchanicz J., Poprawski R., Matyjasik S., *Ferroelectrics*, **192**, 329 (1997)
- Suchanicz J., Roleder K., Kania A., Handerek J., *Ferroelectrics*, **77**, 107 (1988)
- Suchanicz J., Roleder K., Kwapuliniski J., Jankowska-Sumara I., *Phase Transitions*, **57**, 173 (1996)
- Suchanicz J., Rosiek R., Mercurio J.P., Said S., *Ferroelectrics*, **300**, 1 (2004)
- Suchanicz J., Wójcik K., *Mat.Sci.,Eng.*, **B104**, 31 (2003)

- Tagantsev A.K., *Phys.Rev.Lett.*, **72**, 1100 (1994)
- Takenaka T., Maruyama K., Sakata K., *Jpn.J.Appl.Phys.*, **30** 2236 (1991)
- Takenaka T., Sakata K., Toda K., *Ferroelectrics*, **106**, 375 (1990)
- Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kvyatkovsky B.E., Okuneva N.M., Pronin I.P., Smolensky G.A., Symikov P.P., *Ferroelectrics*, **63**, 153 (1985)
- Vakhrushev S.B., Kvyatkovsky B.E., Malysheva R.S., Okuneva N.M., Placanova E.L., Symikov I.N., *Krystallografya*, **34**, 154 (1989)
- Viehland D., Jang S.J., Cross L.E., Wutting M., *J.Appl.Phys.*, **69**, 2916 (1990)
- Yu Z., Ang C., Guo R., Bhalla A.S., *Appl.Phys.Lett.*, **81**, 1285 (2002)
- Zhang M., Scott I.F., Zvirgds I.A., *Ferroelectrics Lett.*, **6**, 147 (1986)
- Zhao J., Glazounov A.E., Zhang Q.M., *Appl.Phys.Lett.*, **72**, 1048 (1998)
- Zvirgds I.A., Kapostins P.A., Zvirgdze I.V., *Ferroelectrics*, **40**, 75 (1982)
- Żmija J., *Otrzymywanie monokryształów*, PWN Warszawa (1988)

Spis tabel i rysunków

Tabele

1. Skład chemiczny niektórych otrzymanych materiałów (m,fx – monokryształ otrzymany metodą *flux*; m,Cz – monokryształ otrzymany metodą Czochralskiego; p – polikryształ otrzymany metodą konwencjonalną; A i B oznaczają poszczególne podsieci w strukturze perowskitu ABO₃) 19
2. Współczynniki sprężystości, współczynniki sztywności, moduły Younga oraz ściśliwość objętościowa monokryształu NBT w temperaturze pokojowej 35
3. Przesunięcie temperatury przemiany fazowej $\partial T/\partial p$ wywołane naciskiem osiowym, pole koercji E_C , natężenie efektywnego pola elektrycznego E_{ef} równoważnego naciskowi osiowemu $p=500$ bar, względna zmiana przenikalności elektrycznej wywołana naciskiem osiowym: $\Delta\epsilon=\epsilon_{p=0 \text{ bar}}-\epsilon_{p=500 \text{ bar}}$, względna zmiana polaryzacji spontanicznej wywołana naciskiem osiowym: $\Delta P_S=P_{Sp=0 \text{ bar}}-P_{Sp=100 \text{ bar}}$, względna zmiana pola koercji wywołana naciskiem osiowym: $\Delta E_C=E_{Cp=0 \text{ bar}}-E_{Cp=100 \text{ bar}}$. (m – monokryształ, p – polikryształ) 60
4. Współczynnik piroelektryczny s , współczynnik dobroci piroelektrycznej $F_I = p/\epsilon$, współczynnik dobroci piroelektrycznej $F_D = p/C_p(\epsilon_0\epsilon\text{tan}\delta)^{0.5}$ roztworów stałych NBT-BT (m – monokryształ, p – polikryształ). C_p jest ciepłem właściwym materiału, ϵ_0 jest przenikalnością elektryczną próżni 71
5. Przenikalność elektryczna, tangens kąta strat, moduł piezoelektryczny, współczynnik sprzężenia elektromechanicznego, deformacja indukowana polem elektrycznym oraz gęstość energii odkształcenia badanych materiałów (m – monokryształ, p – polikryształ) 74
6. Współczynniki elektrostrykcyjne roztworu stałego (1-x)NBT-xPT 82
7. Stałe materiałowe otrzymanych materiałów (m, fx – monokryształ otrzymany metodą *flux*; m, Cz – monokryształ otrzymany metodą Czochralskiego; p – polikryształ otrzymany metodą konwencjonalną; p, gp – polikryształ otrzymany metodą prasowania na gorąco) 89

Rysunki

1. Temperaturowe zmiany stałych sieciowych sproszkowanych monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux* 22
2. Procentowa zawartość poszczególnych faz w sproszkowanych monokryształach NBT otrzymanych metodą *flux* (R – faza romboedryczna, T – faza tetragonalna, C – faza regularna) 22
3. Temperaturowe zmiany jednorodnego parametru deformacji spontanicznej sproszkowanych monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux* (R – faza romboedryczna, T – faza tetragonalna) 23
4. Temperaturowe zmiany natężenia linii 113 oraz 013 charakterystycznych odpowiednio dla fazy romboedrycznej oraz tetragonalnej monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux* 24
5. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształu NBT 26
6. Relaksacja dielektryczna monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux* 28

7. Temperaturowe zmiany średniego czasu relaksacji τ monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux* 29
8. Częstotliwościowa zależność urojonej składowej przenikalności elektrycznej polikryształów NBT. Na wstawce pokazano rozszerzoną część tej zależności 30
9. Temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej polikryształów NBT przy różnym natężeniu pola pomiarowego 31
10. Temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej polikryształów NBT przy różnym natężeniu stałego pola elektrycznego 32
11. Temperaturowe zmiany tangensa kąta strat dielektrycznych polikryształów NBT przy różnym natężeniu stałego pola elektrycznego 32
12. Temperaturowa zależność stałej sprężystości C_{11} monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego 36
13. Temperaturowe zmiany struktury domenowej monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego 38
14. Wpływ ciśnienia osiowego przyłożonego w kierunku [100] w temperaturze 773 K (500°C) na strukturę domenową monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego 39
15. Temperaturowa zależność kąta wygaszania φ pomiędzy sąsiadującymi domenami monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego 40
16. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów NBT. Na wstawce pokazano temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat dielektrycznych dla całego badanego zakresu temperatur 42
17. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat dielektrycznych monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego 43
18. Temperaturowa zależność ciepła właściwego monokryształów NBT otrzymanych metodą *flux*. Na wstawce pokazano to samo dla całego badanego zakresu temperatur 44
19. Temperaturowa zależność przewodnictwa cieplnego polikryształów NBT, monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego, domieszkowanych polikryształów NBT oraz domieszkowanych monokryształów NBT. Na wstawce pokazano rozszerzoną część tej zależności dla monokryształów NBT 46
20. Temperaturowa zależność średniej prędkości dźwięku (1) oraz średniej drogi swobodnej fononu (2) polikryształów NBT. Pionowa skala z lewej strony jest skalą logarytmiczną. Na wstawce pokazano temperaturową zależność współczynnika sprężystości dla fali podłużnej polikryształów NBT 48
21. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej dla różnych wartości nacisku osiowego monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego. Na wstawkach a i b umieszczono temperaturową zależność przenikalności elektrycznej w procesie grzania i chłodzenia odpowiednio przy $p=0$ oraz 500 bar 51
22. Przesunięcie temperatury przemiany fazowej pomiędzy fazami o symetrii romboedrycznej i tetragonalnej spowodowanej naciskiem osiowym przykładanym w kierunku głównych osi krytalograficznych monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego 52
23. Temperaturowa zależność polaryzacji pozostałej przy nacisku osiowym $p=0$ oraz 50 bar monokryształów NBT otrzymanych metodą Czochralskiego 53
24. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów NBT przy nacisku osiowym $p=300$ bar. Na wstawce pokazano temperaturową zależność przenikalności elektrycznej w procesie grzania i chłodzenia przy częstotliwości 10 kHz oraz nacisku osiowym 300 bar 55
25. Przykładowe pętle histerezy elektrycznej polikryształów NBT przy różnych wartościach nacisku osiowego 56

26. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów KBT przy różnych wartościach nacisku osiowego ($f=1$ kHz). Na wstawkach a i b pokazano temperaturową zależność przenikalności elektrycznej w procesie grzania i chłodzenia przy nacisku osiowym odpowiednio równym 0 oraz 1000 bar ($f=1$ kHz) **58**
27. Temperaturowa zależność polaryzacji pozostałej polikryształów KBT przy nacisku osiowym $p=0$ oraz 100 bar. Na wstawce pokazano rozszerzoną część tego rysunku **59**
28. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej niektórych składów polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ **63**
29. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów $0.92\text{NBT}-0.08\text{BT}$. Linia przerywaną zaznaczono przenikalność elektryczną polikryształów NBT ($f=1$ kHz) **64**
30. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów $0.7\text{NBT}-0.3\text{BT}$. Linia przerywaną zaznaczono temperaturową zależność przenikalności elektrycznej polikryształów NBT ($f=1$ kHz). Na wstawce pokazano temperaturową zależność przenikalności elektrycznej w procesie grzania i chłodzenia **64**
31. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów $0.2\text{NBT}-0.8\text{BT}$. Linia przerywaną zaznaczono temperaturową zależność przenikalności elektrycznej polikryształów NBT ($f=1$ kHz) **65**
32. Zmiany przenikalności elektrycznej w funkcji ciśnienia osiowego w temperaturze pokojowej dla wybranych polikrystalicznych roztworów stałych $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ **65**
33. Wycinek temperaturowej zależności widma dyfrakcyjnego sproszkowanych polikryształów $0.7\text{NBT}-0.3\text{BT}$ **66**
34. Temperaturowa zależność parametrów komórki elementarnej polikryształów $0.7\text{NBT}-0.3\text{BT}$ **67**
35. Temperaturowa zależność parametrów komórki elementarnej polikryształów $0.2\text{NBT}-0.8\text{BT}$ **68**
36. Temperaturowa zależność jednorodnego parametru deformacji spontanicznej polikryształów $0.7\text{NBT}-0.3\text{BT}$ **68**
37. Temperaturowa zależność jednorodnego parametru deformacji spontanicznej polikryształów $0.2\text{NBT}-0.8\text{BT}$ **69**
38. Temperaturowa zależność polaryzacji pozostałej polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ **70**
39. Pętle histerezy elektrycznej dla polikryształów $0.7\text{NBT}-0.3\text{BT}$ **70**
40. Temperaturowa zależność modułu piezoelektrycznego d_{33} oraz współczynnika sprzężenia elektromechanicznego k_{33} monokryształów NBT oraz $0.86\text{NBT}-0.14\text{BT}$ **73**
41. Zależności deformacji indukowanej zewnętrznym polem elektrycznym monokryształów NBT, polikryształów NBT oraz polikryształów $0.94\text{NBT}-0.06\text{BT}$ **73**
42. Widma ramanowskie polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ ($1-x=0, 2-x=0.06, 3-x=0.1, 4-x=0.2, 5-x=0.3, 6-x=0.5, 7-x=0.8$) **76**
43. Widma otrzymane metodą spektroskopii w podczerwieni polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ **79**
44. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej dla wybranych składów polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT}-x\text{PT}$ **80**
45. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikryształów $0.9\text{NBT}-0.1\text{PT}$. Linia przerywaną zaznaczono temperaturową zależność przenikalności elektrycznej ceramiki NBT ($f=1$ kHz). Na wstawce pokazano temperaturową zależność przenikalności elektrycznej w procesie grzania i chłodzenia **81**

46. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat dielektrycznych polikryształów 0.9NBT-0.1KBT **84**
47. Temperaturowa zależność polaryzacji pozostałej niektórych składów polikrystalicznego roztworu stałego (1-x)NBT-xKBT **85**
48. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikrystalicznego roztworu stałego (1-x)NBT-xST **87**
49. Zależność przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat dielektrycznych od natężenia stałego pola elektrycznego w temperaturze pokojowej dla polikryształów 0.5NBT-0.5ST **89**
50. Częstotliwościowa zależność urojonej składowej przenikalności elektrycznej niektórych składów polikrystalicznego roztworu stałego (1-x)NBT-xBT **91**
51. Zależność stałych sieciowych od zawartości BT roztworów stałych NBT-BT **91**
52. Częstotliwościowa zależność urojonej składowej przenikalności elektrycznej polikryształów NBT przy nacisku osiowym $p=0$ oraz 600 bar **92**

**Akademia Pedagogiczna
im. Komisji Edukacji Narodowej
w Krakowie**

Prace Monograficzne nr 392

ISSN 0239-6025

ISBN 83-7271-294-X