

AUTOREFERAT

1. Imię i Nazwisko: **Ewa Markiewicz**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe (nazwa, miejsca i rok uzyskania)

Dyplom doktora nauk technicznych w zakresie inżynierii materiałowej:

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie (2006 r.)

Praca doktorska pt. *Własności elastyczne, piezoelektryczne i dielektryczne tlenoboranu gadolinowo – wapniowego*

Promotor w przewodzie doktorskim: doc. dr hab. Czesław Pawlaczyk

Recenzenci: prof. dr hab. inż. Waldemar Soluch

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie

prof. dr hab. Zbigniew Tylczyński

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

doc. dr hab. inż. Katarzyna Pietrzak

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie

Dyplom magistra inżyniera elektronika:

Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki, Instytut Telekomunikacji i Akustyki (1979 r.)

Praca magisterska pt. *Rezonatory drgań giętnych w przetwornikach aerolokacyjnych*

Promotor: dr Edmund Talarczyk

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

od 1.05.2016 – fizyk w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu

od 1.03.2007 do 30.04.2016 – adiunkt w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu

od 1.02.2000 do 28.02.2007 – specjalista konstruktor w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu

wcześniejsza praca zawodowa

W latach 1982 – 2000 (pełen etat) oraz 2000 – 2007 (1/5 etatu) byłam zatrudniona na stanowisku specjalisty konstruktora w firmie elektroakustycznej TONSIL we Wrześni. W latach 1983 – 1984 odbyłam studia podyplomowe w Katedrze Akustyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W firmie TONSIL zajmowałam się konstrukcją słuchawek, wkładek teletechnicznych, głośników oraz urządzeń elektronicznych. Współpracowałam z Zakładem Ferroelektryków Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w zakresie opracowywania kompozytów piezoelektrycznych oraz zastosowania detektorów piroelektrycznych opartych na foliach piezopolimerowych w urządzeniach kontroli. W roku 2000 skorzystałam z propozycji podjęcia pracy w Instytucie Fizyki Molekularnej w Poznaniu.

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

4a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

Wpływ nieporządku strukturalnego na własności dielektryczne perowskitów tlenkowych i wielofazowych układów polimerowych

4b) Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

- [H1] **E. Markiewicz**, B. Hilczer, M. Błaszyk, A. Pietraszko, E. Talik,
Dielectric properties of BiFeO₃ ceramics obtained from mechanochemically synthesized nanopowders,
Journal of Electroceramics, 27(2011)154-161 IF 1.194
- [H2] K. Chybczyńska, **E. Markiewicz**, M. Błaszyk, B. Hilczer, B. Andrzejewski,
Dielectric response and electric conductivity of ceramics obtained from BiFeO₃ synthesized by microwave hydrothermal method,
Journal of Alloys and Compounds, 671(2016)493-501 IF(2015) 3.014
- [H3] **E. Markiewicz**, B. Andrzejewski, B. Hilczer, M. Balcerzak, A. Pietraszko, M. Jurczyk,
P. Kuświk,
Dielectric and magnetic properties of (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} ceramics prepared by high energy mechanochemical technique,
Journal of Electroceramics, 35(2015)33-44 IF 1.263
- [H4] **E. Markiewicz**, B. Hilczer, M. Balcerzak, M. Jurczyk,
Conductivity of (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} ceramics obtained from mechanochemical synthesized nanopowders,
Acta Physica Polonica A, 126(2014)971-974 IF 0.530
- [H5] **E. Markiewicz**, R. Bujakiewicz-Korońska, D. Majda, L. Vasylechko, A. Kalvane,
M. Matczak,
Effect of cobalt doping on the dielectric response of Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO₃ ceramics,
Journal of Electroceramics, 32(2014)92-101 IF 1.744
- [H6] M. Olszowy, **E. Markiewicz**, Cz. Pawlaczyk, J. Kułek, E. Nogas-Ćwikiel,
Pyroelectric and dielectric properties of lead lanthanum zirconate titanate (Pb_{0.92}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃-P(VDF/TFE)(0.98/0.02) nanocomposites,
Journal of Electroceramics, 23(2009)94-101 IF 1.012
- [H7] M. Olszowy, **E. Markiewicz**, Cz. Pawlaczyk, E. Nogas-Ćwikiel,
Dielectric response of PVC polymer loaded with Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O₃ ceramic powder,
Phase Transitions, 81(2008)1099-1106 IF 1.201
- [H8] Cz. Pawlaczyk, M. Olszowy, **E. Markiewicz**, E. Nogas-Ćwikiel, J. Kułek,
Dielectric behaviour and pyroelectricity in SBN70-PCV composites,
Phase Transitions, 80(2007)177-183 IF 0.865
- [H9] M. Konieczna, **E. Markiewicz**, J. Jurga,
Dielectric properties of polyethylene terephthalate/polyphenylene sulfide/barium titanate nanocomposite for application in electronic industry,
Polymer Engineering & Science, 50(2010)1613-1619 IF 1.296

Sumaryczny IF wymienionych prac wynosi 12.119

5. Omówienie celu naukowego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

5.1 Wprowadzenie

Znajomość własności dielektrycznych materiałów funkcyjnych jest bardzo ważna ze względu na ich zastosowania w nowoczesnej elektronice i układach pamięciowych. **Szczególne ważne są zależności przenikalności elektrycznej ϵ^* od częstości f , które określają**

zakres częstotści aplikacji oraz zależności ε^* od temperatury T , z których wynika zakres temperatur stosowalności. Wartość przenikalności elektrycznej jednofazowych dielektryków stałych, zdeterminowana przez rodzaj atomów tworzących sieć, oddziaływania pomiędzy nimi oraz strukturę sieci nazywa się przenikalnością samoistną (ang. *intrinsic*) i zależy ona od częstotści i temperatury - $\varepsilon_{int}^*(f, T)$. Natomiast w rzeczywistych układach na całkowitą przenikalność składają się jeszcze dodatkowe udziały niesamoistne (ang. *extrinsic*), również zależne od częstotści i temperatury - $\Sigma \varepsilon_{extr}^*(f, T)$, wynikające z nieporządku strukturalnego. Mogą one być efektem obecności defektów punktowych, np. luk tlenowych lub domieszek a w ferroelektrykach, zarówno w ceramikach jak i monokryształach, obecności granic domenowych (defekty 2D). W ceramikach dodatkowe udziały pochodzą od obecności ziaren lub krystalitów oraz ładunku przestrzennego nagromadzonego na granicach ziaren/krystalitów. Udziały niesamoistne mogą pochodzić również od faz pasożytniczych, np. $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ lub $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ w BiFeO_3 .

Wielkość poszczególnych udziałów zależy nie tylko od rodzaju materiału, ale również jego mikrostruktury, która jest zdeterminowana przez technologię otrzymywania [1,2]. Charakterystyki częstotliwościowe i temperaturowe całkowitej przenikalności elektrycznej jednofazowych układów stałych są określone zależnością:

$$\varepsilon^*(f, T) = \varepsilon_{int}^*(f, T) + \sum \varepsilon_{extr}^*(f, T). \quad (1)$$

Nieporządek strukturalny w układach wielofazowych, nazywanych kompozytami, jest oczywiście bardziej skomplikowany. Rzeczywista wartość przenikalności $\varepsilon_R^*(f, T)$ zależy od rodzaju faz składowych, z których każda ma inną wartość przenikalności samoistnej $\varepsilon_{int1}^*(f, T)$, $\varepsilon_{int2}^*(f, T)$, ... $\varepsilon_{intn}^*(f, T)$. Zależy ona również od udziału poszczególnych faz, wyrażonego za pomocą zawartości objętościowej Φ_i poszczególnych faz, przy czym $\Phi_1 + \Phi_2 + \dots + \Phi_n = 1$. Wartość $\varepsilon_R^*(f, T)$ jest uzależniona również od sposobu połączenia faz, który określa, tzw. reguły mieszania, np. przenikalność ε' kompozytu złożonego z polifluorku winylidenu i tytanianu baru o układzie połączeń 0-3¹ [3] przybliży się wzorem [4]:

$$\log \varepsilon' = \log \varepsilon'_{PVPDF} + \Phi \log \left[\frac{\varepsilon'_{BT}}{\varepsilon'_{PVPDF}} \right]. \quad (2)$$

Na rzeczywistą wartość przenikalności $\varepsilon_R^*(f, T)$ składają się również udziały pochodzące od granic poszczególnych faz [3,5-10].

Do badania własności dielektrycznych materiałów wybrałam metodę szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, która może dostarczyć informacji o fluktuacjach cząsteczek polarnych lub ich fragmentów w różnych układach. Stosując tę metodę w szerokim zakresie temperatur możemy wyodrębnić udziały pochodzące od fluktuacji i reorientacji dipoli elektrycznych, przewodnictwa elektrycznego indukowanego translacyjnymi ruchami ładunków elektrycznych (elektronów, jonów i dziur), jak również separacji ładunków na wewnętrznych (polaryzacja Maxwella-Wagnera-Sillarsa w skali mezoskopowej) i zewnętrznych granicach (polaryzacja elektrodowa w skali makroskopowej) [11].

Informacje o procesach relaksacji dipoli elektrycznych dostarcza częstotściowa i temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej $\varepsilon^*(f, T)$, natomiast własności transportu ładunków elektrycznych wynikają z wyznaczonego przewodnictwa elektrycznego $\sigma'(f, T)$, impedancji elektrycznej $Z^*(f, T)$ oraz rezystywności elektrycznej $\rho^*(f, T)$. Należy tu zaznaczyć, że wiarygodne parametry, charakteryzujące procesy relaksacyjne, można otrzymać jedynie

¹ według klasyfikacji Newnhama kompozyt $m-n$ to układ, w którym ziarna ceramiki połączone są w m kierunkach przestrzeni a faza polimerowa w n kierunkach [3]

w wyniku analizy układów o znanej strukturze molekularnej i krystalograficznej. Współczesne techniki pomiarowe, łączące w sobie funkcje konwerterów dielektrycznych, analizatorów korelacji fourierowskiej, zmiennoprądowych mostków impedancji oraz fazoczułych reflektrometrów w postaci linii koaksjalnej umożliwiają wykonanie pomiarów dielektrycznych w szerokim zakresie częstości od 10^{-5} Hz do 3 GHz. W zakresie częstości poniżej 10^6 Hz próbka materiału dielektrycznego jest traktowana jako impedancja zespolona $Z^*(f)$, złożona z rezystancji $R(f)$ oraz pojemności $C(f)$. Znajomość impedancji $Z^*(f)$ pozwala na bezpośrednie wyznaczenie innych wielkości: $\varepsilon^*(f)$, $\sigma^*(f)$ oraz $\rho^*(f)$. W zakresie wyższych częstości od 1 MHz do 3 GHz badana próbka stanowi zakończenie linii koaksjalnej. Impedancję próbki wyznacza się na podstawie znajomości współczynnika odbicia fali elektromagnetycznej.

5.2 Cel badań

Celem moich badań było określenie wpływu nieporządku strukturalnego na własności dielektryczne perowskitów tlenkowych i wielofazowych układów polimerowych. Materiały tlenkowe, a zwłaszcza multiferroiki o strukturze perowskitu, otrzymywane w postaci polikrystalicznej ceramiki, stały się priorytetem opracowanej „mapy drogowej” perspektywnego rozwoju materiałów ceramicznych w Europie [12], która przewiduje rozwój badań w dwóch obszarach poznawczych: i) własności strukturalne oraz funkcjonalne; ii) technologia wytwarzania. Multiferroiki, wykazujące jednocześnie oddziaływania elektryczne i magnetyczne dalekiego zasięgu, stwarzają możliwości wykorzystania ich w ferroelektrycznych oraz/lub magnetycznych elementach pamięciowych, a towarzyszące im własności piezoelektryczne oraz magnetostrykcja czynią je szczególnie przydatnymi do zastosowań w nowoczesnych sensorach i aktuatorach [13-20]. Ze względów aplikacyjnych niezwykle atrakcyjne są materiały wielofazowe (kompozyty), gdyż ich własności można łatwo zmieniać i „dopasować” do różnych wymagań aplikacyjnych. Do określenia zdolności przetwarzania energii przetworników elektromechanicznych i sensorów piroelektrycznych w odpowiednich zakresach częstości i temperatur konieczna jest jednoczesna znajomość własności dielektrycznych i piroelektrycznych. Zdolność tę wyraża się za pomocą współczynników efektywności (*Figure of Merit - FOM*), które są współczynnikami w wyrażeniach na sygnał wyjściowy wzmacniaczy pobudzanych sygnałem napięciowym [21]. Najczęściej stosowane współczynniki to: $FOM_I = p/\varepsilon$ (p – współczynnik piroelektryczny, ε – przenikalność elektryczna), używany w przypadku sensorów piroelektrycznych pracujących w układach wzmacniaczy o wysokiej impedancji oraz $FOM_{II} = p/(\varepsilon \cdot \text{tg } \delta)^{1/2}$, uwzględniający straty dielektryczne $\text{tg } \delta$, który jest ważny, gdy sensor jest głównym źródłem szumów we wzmacniaczach o dużej impedancji.

5.3 Wybrane materiały

Do badań zostały wybrane następujące materiały:

5.3.1 Perowskity tlenkowe ABO_3

5.3.1.1 Nanoceramika multiferroika BiFeO_3 otrzymana z proszków syntezowanych metodą wysokoenergetycznej aktywacji mechano-chemicznej [H1]

Synteza mechano-chemiczna jest metodą energooszczędną, gdyż urządzenie pracuje w temperaturze pokojowej, chociaż lokalnie w miejscu reakcji chemicznej temperatura jest wysoka [22]. Ta zaleta syntezy jest zgodna z oczekiwaniami „mapy drogowej” [12], która preferuje metody energooszczędne. Synteza BiFeO_3 odbywała się w młynie kulowym planetarnym Pulverisette 6, którego uruchomienie łącznie ze zdalnym pomiarem ciśnienia i temperatury było wyłącznie moim udziałem. Parametry procesu syntezy w tym młynie: energia kinetyczna przypadająca na jedno uderzenie (300 mJ/hit), częstotliwość uderzania (100 Hz) i moc uderzenia (30 W/hit) zostały obliczone przy wykorzystaniu równań kinematycznych

określających prędkość i przyspieszenie kuli w naczyniu mielącym [23]. Uzyskany proszek został poddany densyfikacji metodą prasowania na gorąco (1073 K, 200 MPa, 2 godz.). Z badań XRD wynikało, że struktura ceramiki była trygonalna $R3c$. Badania te wykazały również śladową obecność fazy pasożytniczej $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Średnie rozmiary ziaren, wyznaczone z równania Scherrera, wynosiły 26 nm po syntezie a 64 nm po sprasowaniu na gorąco.

5.3.1.2 Nanoceramika multiferroika BiFeO_3 otrzymana z krystalitów wytworzonych metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalowo [H2]

Brązowy proszek BiFeO_3 , składający się z aglomeratów o średnicy około 15 μm , przypominających swoim kształtem kwiaty róż został otrzymany przez dr inż. Katarzynę Chybczyńską, w trakcie wykonywania pracy doktorskiej, której byłam promotorem pomocniczym. Polimer PEG2000 okazał się być dobrym odczynnikiem kontrolującym grubość krystalitów stanowiących płatki kwiatów: średnia grubość krystalitów wynosiła 260 nm przy większej zawartości PEG (1% wag.), podczas gdy mniejsza zawartość PEG (0.01% wag.) dawała średnią grubość krystalitów 160 nm. Z badań XRD wynikało, że uzyskana ceramika miała strukturę romboedryczną z grupą przestrzenną $R3c$ i nie zawierała faz obcych.

5.3.1.3 Nanoceramika multiferroika $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ otrzymana z proszków wytworzonych metodą syntezy mechanicznej [H3, H4]

Nanoproszki $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ syntezowano w młynie kulowym SPEX 8000 Mixer Mill, w którym naczynie mielące porusza się po trajektorii „ósemki” wykonując 1080 cykli na minutę. Syntezę wykonałam wspólnie z mgr. Mateuszem Balcerzakiem z Politechniki Poznańskiej. Produkt syntezy spiekano w odpowiednio dobranych warunkach (973 K, 30 min, powietrze) w celu rekrystalizacji amorficznej otoczki ziaren i uniknięcia nadmiernego wzrostu ziaren. Badania XRD pozwoliły określić optymalny czas syntezy na 48 godz. Z badań tych wynikało, że struktura ceramiki była tetragonalna $P4mm$ dla zawartości La^{3+} $x \leq 0.2$ a romboedryczna $R3c$ dla $x = 0.5$. Nie stwierdzono obecności faz obcych. Średnica ziarna, wyznaczona z wzoru Scherrera, zwiększała się od 15 do 28 nm wraz ze wzrostem zawartości jonów La^{3+} .

5.3.1.4 Ceramika ferroelektryka $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3:0.1$ oraz 1% wag. Co_2O_3 , otrzymana metodą konwencjonalną [H5]

Proszki ceramik: $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ i $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ domieszkowanej jonami Co^{3+} uzyskano metodą konwencjonalną (wyżarzanie – 1493 K, 2 godz.; mielenie; prasowanie – 15 MPa, temperatura pokojowa; spiekanie – 1593 K, 2 godz.) w Instytucie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu w Rydze (Łotwa). Badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) pozwoliły przypisać fazom tetragonalnej oraz regularnej grupy przestrzenne odpowiednio $P4mm$ i $Pm\bar{3}m$. Analiza Williamsona-Halla, która uwzględnia nie tylko formułę Scherrera ale i wpływ mikroodkształceń krystalitów, wykazała, że średnie rozmiary ziaren wynoszą kilkaset nanometrów: 325 nm dla $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ i 630 nm dla $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ z dodatkiem 0.1% wag. Co_2O_3 .

5.3.2 Kompozyty o sposobie łączenia faz (0-3)

5.3.2.1 Kompozyt dwufazowy PLZT-(PVDF/TFE) [H6]

Kompozyt składał się z matrycy będącej statystycznym semikrystalicznym kopolimerem polifluorku winylidenu modyfikowanego tetrafluoroetylenem $\text{P}(\text{VDF}/\text{TFE})(0.98/0.02)$ oraz ceramiki $(\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ (PLZT) o strukturze ABO_3 i własnościach relaksorowych. Do otrzymania ceramiki PLZT 8/65/35 w Instytucie Technologii i Mechatroniki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach wykorzystano metodę zol-żel. Osuszony proszek był wyżarzany w temperaturze 873 K w ciągu 6 godz. Proszek kopolimeru $\text{P}(\text{VDF}/\text{TFE})$ o zawartości molowej 0.98 fluorku winylidenu zakupiono w firmie Azoty Tarnów. Kompozyty o układzie połączeń 0-3 otrzymano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Zielonogórskiego poprzez

staranne zmieszanie obydwu proszków, prasowanie na gorąco (450 K, 3.2 MPa, 10 min) i chłodzenie do temperatury pokojowej (3.2 MPa, 8 K/min). Badania dyfrakcji rentgenowskiej wykonane dla proszków ceramicznych PLZT wykazały strukturę krystaliczną o symetrii romboedrycznej z grupą przestrzenną $R3m$. Ponieważ badania SEM potwierdziły obecność aglomeratów submikronowych cząsteczek, proszek został poddany dwukrotnej sonifikacji, po której średni rozmiar ziarna, określony metodą dynamicznego rozpraszania światła wynosił ~ 400 nm.

5.3.2.2 Kompozyt dwufazowy BNTN-PVC [H7]

Kompozyt składał się z matrycy polichlorku winylu (PVC) oraz bezołowiowej ceramiki $Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O_3$ (BNTN) o własnościach relaksorowych. Ceramika została otrzymana w Instytucie Technologii i Mechatroniki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach przez zmieszanie proszków tlenków $BaCO_3$, TiO_2 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , które następnie poddano wyżarzaniu (1423 K, powietrze, 4 godz.), ponownie zmielono i sprasowano w tabletki, po czym spieczono w temperaturze 1513 K przez 4 godz. w powietrzu stosując duże szybkości grzania i chłodzenia $dT/dt = 150$ K/godz. Proszek polimerowy PVC (Polanvil S-52 HF) został dostarczony przez firmę Anwil S. A. z Włocławka. Kompozyty wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Zielonogórskiego ze zmieszanych proszków PVC i BNTN, poddanych prasowaniu w temperaturze 398 K pod ciśnieniem 3.2 MPa w ciągu 30 min. Badania za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykazały obecność ziaren BNTN o rozmiarach rzędu kilku mikrometrów.

5.3.2.3 Kompozyt dwufazowy SBN-PVC [H8]

Kompozyt składał się z matrycy PVC, w której umieszczono ziarna bezołowiowej ceramiki $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_6$ (SBN) o własnościach relaksorowych. Proszek SBN otrzymano w Instytucie Technologii i Mechatroniki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach metodą zol-żel, a po osuszeniu poddano go wyżarzaniu (870 K, 24 godz.). Kompozyty uzyskano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Zielonogórskiego przez prasowanie na gorąco (398 K, 3.2 MPa, 30 min) uprzednio zmieszanych proszków PVC oraz ceramiki SBN. Badania SEM wykazały, że ceramika SBN składa się z ziaren o rozmiarach 130 – 160 nm, które mają tendencję tworzenia aglomeratów.

5.3.2.4 Kompozyt trójfazowy PET-PPS-BT [H9]

Kompozyt składał się z matrycy, którą stanowiła mieszanina politereftalanu etylenu (PET) i polisiarczku fenylenu (PPS), w której rozproszono ziarna ceramiki $BaTiO_3$ (BT). Kompozyty zostały wykonane w Instytucie Technologii Materiałów Politechniki Poznańskiej z materiałów komercyjnie dostępnych: proszek PPS - Ryton V-1 firmy Philips Petroleum Co. (USA), granulaty PET firmy Aldrich Chemical Co. (USA) oraz proszek BT - Skypet_{BL} 8050 firmy SK Chemicals (Korea). Technologia wytwarzania kompozytów o proporcjach wagowych PET/PPS/BT: 74.25/25/0.75, 74/25/1 i 73.5/25/1.5 przebiegała w trzech etapach: I) PPS i BT zmieszano w osłonie argonu w odpowiednich proporcjach i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godz., a następnie przetworzono w wylączarce dwuślimakowej współbieżnej (PRISM EUROLAB 16XL, Thermo Electron), otrzymane cylindryczne pręty chłodzono w wodzie o temperaturze 15 °C. II) Koncentraty PPS/BT oraz PET w postaci granulatu zmieszano w odpowiednich proporcjach, wysuszono w temperaturze 120 °C przez 24 godz., a następnie przetworzono w laboratoryjnej wtryskarce (ES 80/20HLS, ENGEL). III) Otrzymane wypraski zostały sprasowane, co pozwoliło na uzyskanie folii o grubości od 0.15 do 0.30 mm.

Badania SEM wykazały dość jednorodny rozkład ceramiki BT, świadczący o dobrym zdypergowaniu wypełniacza w matrycy polimerowej. Na powierzchni przelomu badanych kompozytów wyraźnie widoczne były cząstki BT, co wskazywało na to, że między wypełniaczem i polimerem zachodzą słabe oddziaływania powierzchniowe. Badania EDS (ang. *Energy Di-*

persive X-Ray Spectroscopy) pozwoliły określić rozmiar cząstek wypełniacza BT pomiędzy 100 i 500 nm.

Wybór materiałów do badań podyktowany był następującymi względami. Zainteresowanie BiFeO₃ [H1-H4] było wyjściem naprzeciw poszukiwaniom multiferroika do zastosowania w pamięciach elektronicznych. Jak dotąd jest to jedyny jednofazowy multiferroik, który w temperaturze pokojowej wykazuje uporządkowanie ferroelektryczne ($T_C = 1120$ K) i magnetyczne ($T_N = 640$ K). Należy on do multiferroików typu I, w których ferroelektryczność i magnetyzm mają swoje odmienne źródła a sprzężenie magnetoelektryczne jest słabe. Kierując się przesłankami poprawy sprzężenia magnetoelektrycznego postanowiłam uzyskać ceramikę BiFeO₃ o średnicy ziaren mniejszej niż okres powtarzalności cykloidalnej spirali (62 nm), na której ulokowane są spiny kationów Fe³⁺, aby uzyskać niekompletną rotację spinów wzdłuż kierunku wektora falowego i zwiększyć w ten sposób oddziaływania typu Działoszyńskiego-Moriya pomiędzy jonami Fe³⁺. Wytworzony nieporządek strukturalny miał zwiększyć przenikalność elektryczną, której wartość samoistna ϵ'_{int} wynosi ≈ 30 .

W opracowaniu materiału (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} zostały wzięte pod uwagę jednocześnie trzy metody polepszenia własności dielektrycznych i magnetycznych, które powinny wpłynąć na poprawę efektu magnetoelektrycznego: i) domieszkowanie BiFeO₃ jonami La³⁺; ii) efekt rozmiarowy, polegający na uzyskaniu średnicy ziaren ceramiki porównywalnej z okresem cykloidalnej spirali BiFeO₃ w wyniku syntezy mechanicznej; iii) utworzenie roztworu stałego z innym perowskitem – PbTiO₃.

Popularność ceramiki elektronicznej BaTiO₃ zadecydowała, że interesujące wydało się zmodyfikowanie jej własności dielektrycznych poprzez wprowadzenie nieporządku przez domieszkowanie jonami Pb²⁺ i Co³⁺ [H5].

Materiały kompozytowe [H6-H9], oprócz tego, że można dobierać ich własności dielektryczne do potrzeb konkretnego zastosowania, mają tę zaletę, że własności elastyczne zastosowanych polimerów P(VDF/TFE), PCV, PET i PPS pozwalają na formowanie dowolnych kształtów przetworników.

Wybór ceramiki (Pb_{0.92}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ [H6] był podyktowany jej lepszymi w porównaniu do PZT własnościami elektrycznymi: mniejszym polem koercji elektrycznej, większą przenikalnością elektryczną oraz większym współczynnikiem sprzężenia elektromechanicznego [24].

Kierując się wskazówkami zawartymi w „mapie drogowej” perspektywicznego rozwoju materiałów ceramicznych w Europie [12] postanowiłam zbadać kompozyty złożone z polimeru oraz ceramik bezołowiowych: Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O₃ [H7] i Sr_{0.7}Ba_{0.3}Nb₂O₆ [H8].

Kompozyt trójfazowy PET/PPS/BT został zaprojektowany do zastosowań w elektronice, tzw. opakowaniowej, jako obudowa elementów elektronicznych, pokrycie kabli oraz podłoże do sensorów powierzchniowych fal akustycznych [H9]. PPS odznacza się małymi stratami dielektrycznymi, co stanowiło podstawę jego wyboru. Jego wadą jest duża kruchość. PET ma dużą wytrzymałość mechaniczną i dobrą ciągliwość i to zadecydowało o jego wyborze jako składnika kompozytu. Wadą PET jest mała przenikalność elektryczna. O wyborze ceramiki BT zadecydowała jej relatywnie duża przenikalność elektryczna.

5.4 Omówienie wyników badań

5.4.1 Nieporządek strukturalny w ceramikach: (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} [H3, H4], Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO₃ domieszkowanej jonami Co³⁺ [H5], (Pb_{0.92}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ [H6], Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O₃ [H7] i Sr_{0.7}Ba_{0.3}Nb₂O₆ [H8] wynika z losowego rozmieszczenia jonów „gospodarza” i jonów domieszek w pozycjach A oraz B sieci typu perowskitu ABO₃. Statystyczne podstawienie do podsieci A lub B domieszek prowadzi do powstania przypadkowych pól elektrycznych, gdy występuje różnica wartościowości pomiędzy jonem domieszki i jonem sieci „gospodarza”. Z kolei różnice promieni jonowych domieszki i podstawionego jonu sieci „gospodarza” są przyczyną występowania przypadkowych pól naprężeń mechanicznych [25-29]. Pola przypadkowe są przyczyną pojawiania się w sieci o dużej polaryzowalności nanoob-

szarów polarnych (NOP) a neutralność elektryczna związku, gdy występuje różnica wartościowości jonów domieszki i „gospodarza”, jest zapewniona przez tworzące się luki tlenowe. Skutkiem takiego nieporządku strukturalnego jest pojawienie się anomalii relaksorowej w temperaturowych zależnościach części rzeczywistej ε' i urojonej ε'' przenikalności elektrycznej. W odróżnieniu od ferroelektryków, dla których wąska, niedispersyjna anomalia zależności $\varepsilon'(T)$ w temperaturze Curie T_C jest związana z przemianą strukturalną i powyżej T_C spełniają one prawo Curie-Weissa, w przypadku relaksorów ferroelektrycznych silna dyspersyjna anomalia dielektryczna występująca w $T_{\varepsilon'^{*max}}$ nie jest związana ze zmianą struktury a zależność ε' od częstości występuje poniżej $T_{\varepsilon'^{*max}}$, natomiast urojona część przenikalności elektrycznej ε'' wykazuje zależność od częstości powyżej $T_{\varepsilon''^{*max}}$.

5.4.1.1 Dynamika nanoobszarów polarnych w $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ [H3, H4] oraz $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3:\text{Co}$ [H5]

Badania zespolonej przenikalności elektrycznej ε^* w szerokim zakresie częstości i temperatur $\varepsilon^*(f, T)$ doprowadziły do **wykrycia stanu relaksorowego** w ceramikach multiferroika $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ [H3, H4] oraz ferroelektryka $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3:\text{Co}$ [H5]. Możliwości pomiarowe szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego (*Broadband Dielectric Spectrometer Concept 80 firmy Novocontrol*), złożonego z dwóch analizatorów: *Alpha-A High Performance Frequency Analyser* (10^{-5} Hz – 10 MHz) oraz *Agilent 4991* (1 MHz – 3 GHz) pozwoliły na bardziej szczegółową analizę anomalii relaksorowej ceramik $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ [H3, H4] oraz $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ domieszkowanej jonami Co^{3+} [H5] w zakresie częstości od 1 Hz do 1 MHz. Analiza wykorzystująca wyniki badań klasycznych relaksorów [28,30] pozwoliła wyznaczyć zakresy częstości, w których dominujący wkład do absorpcji dielektrycznej wnoszą fluktuacje granic nanoobszarów polarnych oraz reorientacje dipoli w NOP. Z analizy tej wynika, że w zakresie niższych częstości, gdy maksuma absorpcji maleją wraz ze wzrostem częstości zgodnie z prawem potęgowym:

$$\varepsilon''(f) \propto f^{n-1} \quad (3)$$

($n-1$ jest ujemny i bliski zero) główną rolę odgrywają fluktuacje granic NOP. Natomiast w zakresie wyższych częstości, gdy maksuma ε'' rosną wraz ze wzrostem częstości według prawa:

$$\varepsilon''(f) \propto f^m \quad (4)$$

z wykładnikiem $0 < m \leq 1$ anomalia relaksorowa jest związana z reorientacją dipoli pomiędzy dozwolonymi kierunkami wewnątrz tych nanoobszarów.

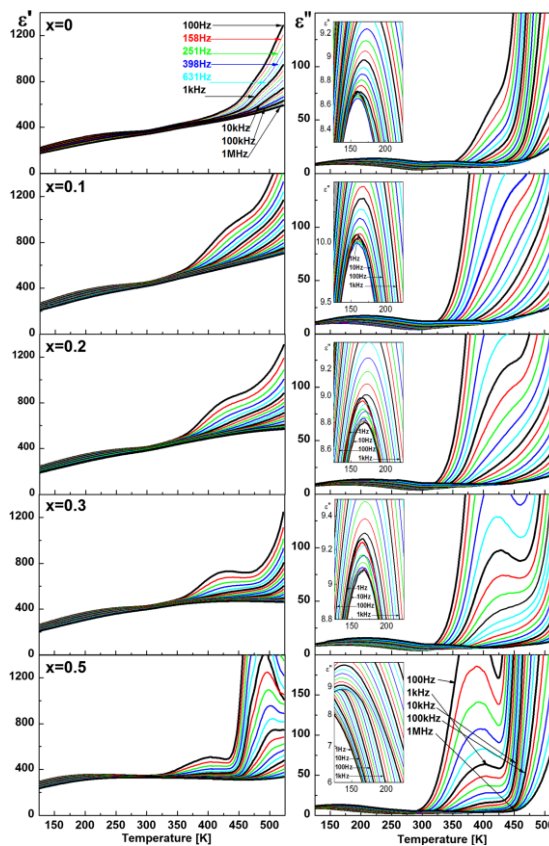
Każda z badanych ceramik wykazywała nieco inne własności w zakresie anomalii relaksorowej. Ceramika $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ dla wszystkich koncentracji jonów La^{3+} miała znacznie większe zakresy częstości (Rys. 1), w których o absorpcji dielektrycznej decydowały reorientacje dipoli wewnątrz NOP. Temperaturową zależność czasów relaksacji τ związanej z reorientacją dipoli w funkcji temperatury można było opisać równaniem Vogela-Fulchera:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_{VF}}{T - T_{VF}}\right], \quad (5)$$

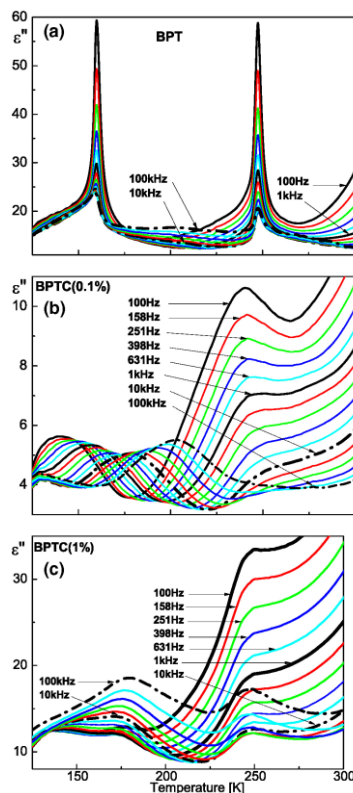
gdzie τ_0 oznacza współczynnik przedeksponencjalny, E_{VF} – energię aktywacji a T_{VF} – temperaturę zamrożenia ruchów dipoli. Okazało się, że energia aktywacji E_{VF} malała wraz ze wzrostem zawartości La^{3+} (od 1006.7 K dla $x = 0$ do 361.7 K dla $x = 0.5$).

Obecność NOP w ceramice $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ domieszkowanej jonami Co^{3+} spowodowała, że wąskie maksimum w okolicy 160 K, obserwowane w przypadku $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ i związane z przejściem z fazy ortorombowej do romboedrycznej zostało zastąpione przez anomalię relaksorową (Rys. 2). Zakres częstości, w którym absorpcja dielektryczna była głównie związana z fluktuacjami granic NOP był znacznie większy niż w przypadku ceramiki

$(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$, a częstość, przy której zaczyna dominować wkład reorientacji dipoli w NOP do absorpcji dielektrycznej okazała się być niższa przy większej zawartości jonów Co^{3+} .



Rys. 1. Zależności temperaturowe części rzeczywistej ϵ' (strona lewa) i części urojonej ϵ'' (strona prawa) przenikalności elektrycznej $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ z różną zawartością La^{3+} .



Rys. 2. Absorpcja dielektryczna ceramiek $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ - BPT, $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3+0.1\%\text{Co}_2\text{O}_3$ - BPTC(0.1%) i $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3+1\%\text{Co}_2\text{O}_3$ - BPTC(1%) w zakresie niskich temperatur.

Świadczyłyby to o większych rozmiarach NOP. Nieporządek strukturalny w ceramice $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ domieszkowanej jonami Co^{3+} , wynikający z losowego rozmieszczenia jonów Ba^{2+} i Pb^{2+} w podsieci A oraz jonów Ti^{4+} i Co^{3+} w podsieci B , generował z pewnością mniejszą liczbę dipoli niż miało to miejsce w przypadku ceramiki $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$, gdzie występuje losowe rozmieszczenie jonów Bi^{3+} , La^{3+} i Pb^{2+} w podsieci A oraz jonów Fe^{3+} i Ti^{4+} w podsieci B .

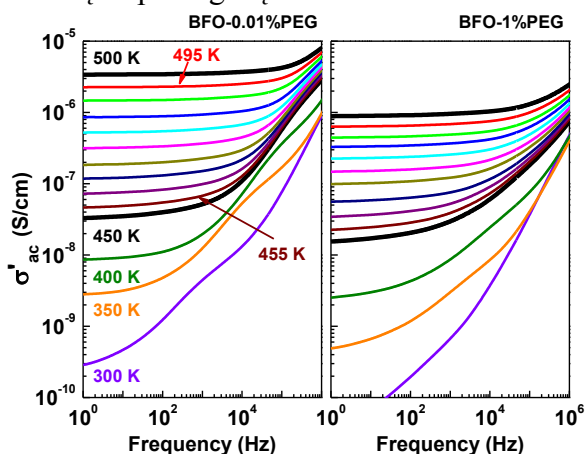
5.4.1.2 Wpływ luk tlenowych na własności ceramik BiFeO_3 oraz $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$

Konsekwencją podstawienia jonów o różnej wartościowości w położeniach A i B sieci typu perowskitu jest pojawianie się luk tlenowych oraz luk innych jonów. Luki te tworzą się nie tylko na skutek domieszek, ale również powstają w wyniku obecności kationów poliwalencyjnych. Kationy $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ są szczególnie częstym i znanym przykładem. Praca Koopsa [31] pokazuje, że ceramika zawierająca jony Fe jest układem elektrycznie niejednorodnym. Nasze badania XPS, wykonane dla ceramik BiFeO_3 [H1, H2] wykazały obecność kationów Fe^{2+} i Fe^{3+} a stosunek ich zawartości był zbliżony do 1:1. Obecność luk tlenowych została potwierdzona w eksperymencie polegającym na pomiarze widma dielektrycznego BiFeO_3 syntetyzowanej mechanicznie [H1] po wygrzaniu w powietrzu w temperaturze 775 K (poniżej temperatury ulatniania się Bi). Obecność luk tlenowych można wykazać również na podstawie pomiaru przewodnictwa w zakresie wysokich temperatur, gdyż ruchy długozasięgowo luk prowadzą do przewodnictwa stałoprądowego. Natomiast maksima w temperaturowych zależnościach ϵ' i ϵ'' wynikają z migracji krótkozasięgowych, które przypominają reorientacje dipoli.

Badania przewodnictwa elektrycznego w zakresie wysokich temperatur, wykonane dla ceramik BiFeO_3 syntetyzowanych mechanicznie [H1] i metodą hydrotermalną [H2] oraz dla ceramiki $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ [H3, H4] wykazały, że przewodnictwo σ' zawiera udział σ_{dc} niezależny od częstości oraz udział σ_{ac} zależny od częstości, za który odpowiada heterogeniczność próbek:

$$\sigma'(f, T) = \sigma'_{dc}(T) + \sigma'_{ac}(T, f). \quad (6)$$

Rysunek 3 przedstawia przykładową zależność przewodnictwa od częstości uzyskaną dla ceramiki BiFeO_3 o większej (BFO-1%) i mniejszej (BFO-0.01%) grubości kryształitów, syntetyzowanej metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalowo.



Rys. 3. Zależności częstotliwościowe przewodnictwa σ'_{ac} w stałych temperaturach dla ceramiki BiFeO_3 syntetyzowanej metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalowo z zawartością 0.01 i 1% wag. PEG2000.

Niskoczęstotliwościowe plateau, reprezentujące udział stałoprądowy, pozwoliło na wyznaczenie energii aktywacji E_a tego przewodnictwa z równania Arrheniusa:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(E_a / k_B T), \quad (7)$$

w którym σ_0 oznacza współczynnik przedeksponencjalny a k_B – stałą Boltzmana. Energia ta wynosiła 1.1 eV dla ceramiki BiFeO₃ uzyskanej z proszku syntetyzowanego mechanicznie, 1.52 i 1.73 eV dla ceramiki BiFeO₃ o grubości krystalitów 260 i 160 nm, syntetyzowanej metodą hydrotermalną. W przypadku ceramiki (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} energia aktywacji przewodnictwa stałoprądowego wzrastała od 0.98 eV dla $x = 0$ do 1.17 eV dla $x = 0.5$. Wyjątek stanowiła zawartość $x = 0.2$, dla której energia aktywacji (0.88 eV) była najmniejsza, co pozwalało wnioskować o bliskości granicy morfotropowej. Energia aktywacji zbliżona do 1 eV jest charakterystyczna dla migracji luk tlenowych, o czym mówią dane literaturowe dotyczące innych perowskitów tlenkowych, np. 1.08 eV dla YFeO₃ [32], 0.99 – 1.12 eV dla (Sr_{1-1.5x}Bix)TiO₃ ($0.0133 \leq x \leq 0.133$) [33], 0.98 dla SrTiO₃ [34].

Przyczyny dużo większych wartości energii uzyskanych dla BiFeO₃ syntetyzowanej metodą hydrotermalną należy upatrywać w **oddziaływaniu podwójnie zjonizowanych luk tlenowych i ścian domenowych**, które są obecne w sytuacji, gdy grubość krystalitów jest większa niż okres powtarzalności cykloidalnej spirali spinowej – 62 nm. Badania AFM, mikroskopii elektronowej [35] oraz obliczenia z pierwszych zasad [36] wykazują obecność w BiFeO₃ trzech rodzajów ścian domenowych: 71°, 109°, 180°, którym odpowiadają skoki potencjału: 0.02, 0.15 i 0.18 eV. W związku z tym można wnioskować, że luki tlenowe zostają zakotwiczone na 109° oraz 180° ścianach domenowych i do ich aktywacji potrzebna jest większa energia. Jeżeli uwzględnimy prawo skalowania Kittela, które stosuje się również do domen ferroelektrycznych [37]:

$$w^2 \propto d, \quad (8)$$

a które mówi, że kwadrat odległości między najbliższymi ścianami domenowymi w jest proporcjonalny do grubości krystalitów d , to okaże się, że względne odległości pomiędzy ścianami są o 28% mniejsze w próbkach o cieńszych krystalitach. W związku z tym aktywacja zakotwiczonych na nich luk wymaga większej energii.

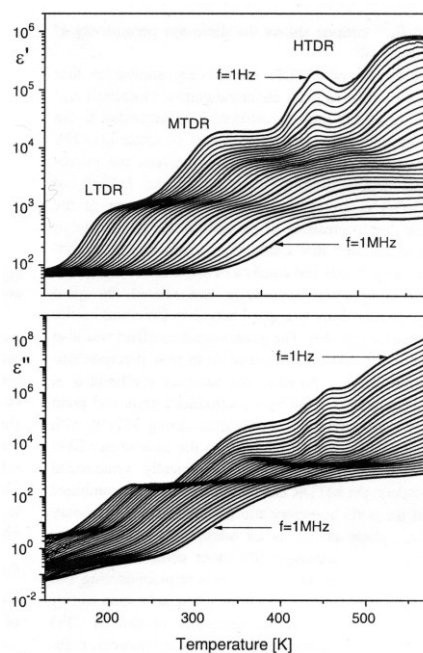
Nieporządek strukturalny wywołany obecnością poliwalencyjnych kationów Fe²⁺/Fe³⁺ w obydwu ceramikach BiFeO₃ ujawniał się w postaci relaksacji niskotemperaturowych (LTDR) widocznych w widmach tych ceramik (Rys. 4 i 5).

Reorientacja dipoli Fe²⁺ - Fe³⁺ utworzonych przez kationy poliwalencyjne polega na transferze elektronu pomiędzy jonami Fe³⁺+e⁻ → Fe²⁺. Liczba dipoli jest tym większa im bardziej stosunek zawartości obydwu kationów poliwalencyjnych jest zbliżony do 1:1. Duża liczba dipoli powinna spowodować duże zwiększenie przenikalności ϵ' w obszarze tej relaksacji. Znane są przykłady, że stosunek zawartości Fe²⁺:Fe³⁺ wynoszący 1:1 w przypadku ceramiki Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ spowodował zwiększenie wartości ϵ' o $\sim 10^3$ [38] a stosunek 1:4 w ceramice YFeO₃ przyczynił się do zwiększenia wartości ϵ' zaledwie o ~ 10 [32].

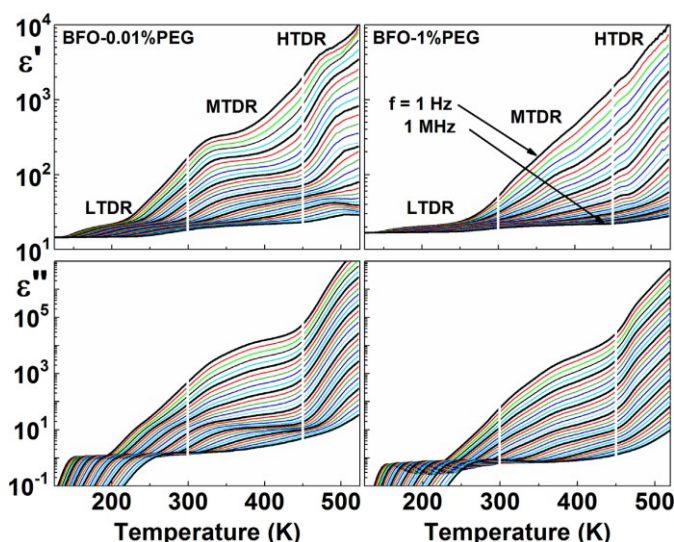
Energia aktywacji relaksacji związanej z reorientacją dipoli Fe²⁺-Fe³⁺ dla obydwu ceramik BiFeO₃ wyznaczona z równania Arrheniusa:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E_a / k_B T) \quad (9)$$

wynosiła 0.4 eV i w przypadku ceramiki syntetyzowanej metodą hydrotermalną nie zależała od grubości krystalitów. Wyznaczona wartość energii aktywacji E_a jest porównywalna z danymi literaturowymi: 0.325 eV dla ceramiki BiFeO₃ otrzymanej z proszku syntezowanego metodą współstrącania [39], 0.21 eV dla YFeO₃ [32], 0.29 eV dla LuFe₂O₄ [40].



Rys. 4. Zależności temperaturowe części rzeczywistej ε' i urojonej ε'' przenikalności elektrycznej ceramiki BiFeO_3 po prasowaniu na gorąco.



Rys. 5. Zależności temperaturowe części rzeczywistej ε' i urojonej ε'' przenikalności elektrycznej przy częstotliwościach 1 Hz, 1.58 Hz, 2.51 Hz, 3.98 Hz, 6.31 Hz, 10 Hz, 15.8 Hz, 25.1 Hz, 100 kHz, 158 kHz, 251 kHz, 398 kHz, 631 kHz, 1MHz dla ceramiki z zawartością 0.01 i 1% wag. PEG2000.

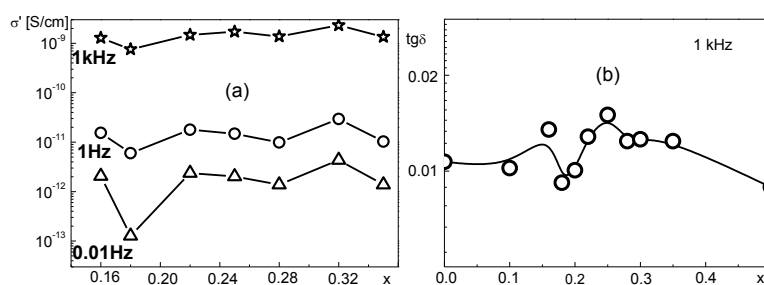
5.4.1.3 Wpływ obecności ziaren/kryształitów oraz granic ziaren/granic kryształitów na własności ceramiek BiFeO_3 oraz $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$

Nieporządek strukturalny związany z obecnością ziaren/kryształitów oraz granic ziaren/granic kryształitów znalazł swoje odbicie w procesach relaksacyjnych zaobserwowanych w widmach obydwu ceramiek BiFeO_3 [H1, H2] oraz $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ [H3, H4]. Ceramiki BiFeO_3 wykazują maksima przenikalności elektrycznej w zakresie temperatur średnich 300 – 450 K (MTDR). Analiza widma dielektrycznego ceramiki BiFeO_3 otrzymanej z proszku syntetyzowanego mechanicznie wskazuje na istotny udział przewodnictwa elektrycznego w zależności zespolonej przenikalności od częstotliwości:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = -i \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \right)^N + \sum_{k=1}^2 \left[\frac{\Delta\varepsilon_k}{1 + (i\omega\tau_k)^\alpha} + \varepsilon_{\infty k} \right], \quad (10)$$

gdzie: k oznacza liczbę procesów relaksacyjnych, Δ – różnicę pomiędzy wartością przenikalności przy najniższej i najwyższej częstotliwości danego procesu relaksacyjnego k , ε_∞ – wartość przenikalności przy najwyższej częstotliwości, ε_0 – stała dielektryczna próżni, α – stopień rozkładu czasów relaksacji τ , σ_0 – przewodnictwo właściwe stałoprądowe, N – wykładnik częstościowej zależności ε'' . Wyznaczona energia aktywacji procesu w zakresie średnich temperatur (MTDR) wynosi 0.98 eV i jest większa niż wartość 0.69 eV uzyskana dla ceramiki otrzymanej z proszku BiFeO₃ syntetyzowanego metodą współstrącania [39]. Dlatego też ten proces został zinterpretowany jako połączony efekt fluktuacji ładunku przestrzennego nagromadzonego przy granicach ziaren o charakterze izolatora oraz przy powierzchniach granicznych fazy półprzewodnikowej Fe₂₅FeO₄₀ zwiększającej heterogeniczność materiału, który można przybliżyć modelem *internal barrier layer capacitor* [41,42]. W przypadku ceramiki BiFeO₃ syntetyzowanej metodą hydrotermalną proces relaksacji w zakresie temperatur średnich był słabo zaznaczony poprzez szerokie maksima na skutek dużego przewodnictwa elektrycznego. Analogia pomiędzy własnościami ceramiki BiFeO₃ z proszku otrzymanego metodą mechano-syntezy [H1] oraz ceramiki BiFeO₃, syntetyzowanej metodą konwencjonalną [39] upoważnia do przypisania tego procesu do efektu granic krystalitów ujawniającego się w polaryzacji Maxwella–Wagnera. Proces ten jest bardziej intensywny w przypadku ceramiki o cieńszych krystalitach, które mają większą efektywną powierzchnię krystalitów.

Badania struktury oraz własności ceramiki (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} wskazywały, że w układzie tym występuje **granica morfotropowa** dla $x < 0.3$ [H3]. Ponieważ energia aktywacji przewodnictwa stałoprądowego oraz wyniki pomiarów strat dielektrycznych (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} sugerowały występowanie granicy morfotropowej w pobliżu $x = 0.2$, wytworzono próbki ceramiki o zawartościach $x = 0.16, 0.18, 0.20, 0.21, 0.23, 0.25, 0.28, 0.30, 0.32$ oraz 0.35 i wykonano dla nich pomiary przewodnictwa elektrycznego σ' i strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ w zakresie częstotliwości 10^{-2} Hz – 10^3 Hz w temperaturze pokojowej [H4]. Wyniki badań (Rys. 6) pokazały, że zależności $\sigma'(x)$ oraz $\text{tg}\delta(x)$ mają minimum dla $x \approx 0.18$, co pozwala przyjąć tę zawartość La³⁺ za granicę morfotropową lub nawet założyć koegzystencję fazy tetragonalnej i ortorombowej dla $\approx 0.16 \leq x \leq \approx 0.32$.



Rys. 6. Przewodnictwo elektryczne σ' przy częstotliwościach 0.01, 1 i 10^3 Hz (a) oraz straty dielektryczne przy częstotliwości 1 kHz (b) w temperaturze pokojowej dla ceramiki (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} o różnej zawartości x jonów La³⁺.

5.4.1.4 Wpływ nieuporządkowania sieci na strukturalne przemiany fazowe

Nieporządek strukturalny wynikający z losowego podstawienia jonów o różnym promieniu i o różnej walencyjności w podsieciach *A* i *B* ma również wpływ na temperatury przemian fazowych. W ceramice (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} maksima niezależne od częstotliwości, związane z przejściem z fazy para – do ferroelektrycznej, pojawiły się tylko dla najwyższej zawartości La³⁺ $x = 0.5$ [H3]. Jest to pozytywna własność otrzymanego związku, świadcząca o tym, że domieszkowanie La³⁺ pozwala regulować temperaturę ferroelektrycznej przemiany fazowej i przybliżyć ją do temperatury Néela, co powinno wpłynąć na poprawę sprzężenia magneto-elektrycznego.

Domieszka 5% at. Pb do BaTiO₃ [H5] spowodowała podwyższenie temperatury Curie T_C o ~ 30 K. Natomiast wprowadzenie kationów Co³⁺ w położenie *B* sieci perowskitowej obniży-

ło tę temperaturę. Dodatek 0.1% wag. Co_2O_3 spowodował przesunięcie T_C w kierunku niższych temperatur o ~ 5.5 K w porównaniu do $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ oraz poszerzenie zakresu temperaturowego anomalii dielektrycznej związanej z T_C , co można tłumaczyć istnieniem wielu obszarów o różnych T_C . Zwiększenie zawartości Co_2O_3 do 1% wag. ujawniło się dużą anomalią przesuniętą w kierunku niższych temperatur o ~ 34 K względem $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$. Zgodnie ze statystyczną teorią ferroelektryków [43] dla temperatury Curie obowiązuje zależność:

$$T_C \propto N \cdot \mu^2, \quad (11)$$

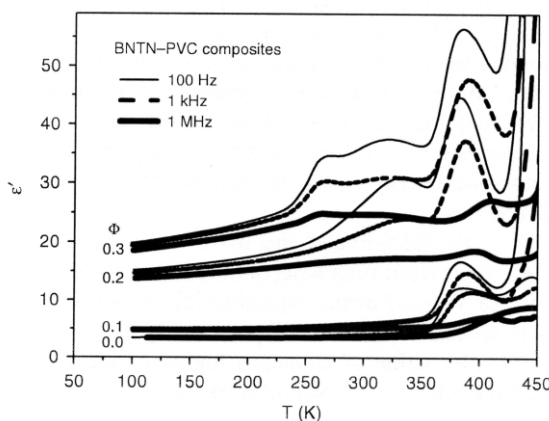
gdzie N oznacza liczbę dipoli aktywnych ferroelektrycznie, μ – moment dipolowy. Można zatem wnioskować, że wprowadzenie jonów Pb^{2+} , które mają wolną parę elektronową, zwiększa efektywny moment dipolowy, natomiast domieszka jonów Co^{3+} zmniejsza liczbę N dipoli aktywnych ferroelektrycznie.

Domieszkowanie BaTiO_3 jonami Pb^{2+} i Co^{3+} nie pozostaje również bez wpływu na inne strukturalne przemiany fazowe. Temperatury przejść z fazy tetragonalnej do ortorombowej T_{T-O} i z fazy ortorombowej do romboedrycznej T_{O-R} obniżają się o ~ 40 K po wprowadzeniu jonów Pb^{2+} w pozycje A sieci perowskitu. Natomiast domieszki jonów Co^{3+} prowadzą do rozmycia anomalii dielektrycznej związanej z przemianą z fazy tetragonalnej do ortorombowej oraz do zaniku anomalii związanej z przemianą z fazy ortorombowej do romboedrycznej.

5.4.2 Nieporządek strukturalny w kompozytach [H6-H9] dotyczył zarówno ceramiki jak i polimeru. W każdym z badanych kompozytów matryca polimerowa zawierała fazy krystaliczną i amorficzną. Kopolimer P(VDF/TFE)(0.98/0.02), wybrany do utworzenia kompozytu PLZT-(PVDF/TFE) [H6], należy do kopolimerów statystycznych, co oznacza, że niepolarny tetrafluoroetylen $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ($\mu_{\text{TFE}} = 0$) jest w sposób losowy podstawiony do łańcucha polarnego fluorku winylidenu $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ ($\mu_{\text{VDF}} = 7 \times 10^{-30}$ C·m). W przypadku kompozytów BNTN-PVC [H7] i SBN-PVC [H8] matryca PVC była polimerem polarnym ($\mu_{\text{PVC}} \sim 6.7 \times 10^{-30}$ C·m). Natomiast w kompozycie trójfazowym PET/PPS/BT [H9] matrycę tworzyła mieszanina polarnego PET ($\mu_{\text{PET}} \sim 9.25 \times 10^{-30}$ C·m) oraz niepolarnego PPS ($\mu_{\text{PPS}} = 0$). PET zawierał frakcje z konformacjami *trans* i *gauche* [44].

5.4.2.1 Wpływ zawartości ceramiki Φ na wartość przenikalności ϵ_R kompozytów

Wszystkie badane kompozyty charakteryzują się wspólną właściwością, jaką jest wzrost przenikalności elektrycznej ϵ' wraz z zawartością ceramiki. Rysunek 7 przedstawia przykładową zależność ϵ' od temperatury dla polimeru PVC i kompozytów BNTN-PVC.

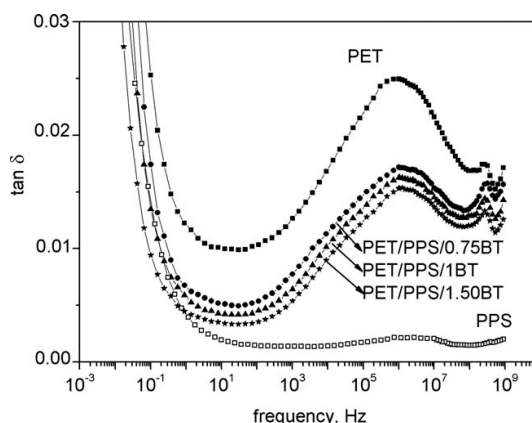


Rys. 7. Zależności temperaturowe części rzeczywistej ϵ' przenikalności elektrycznej kompozytów BNTN-PVC z zawartością objętościową ceramiki $\Phi = 0.0, 0.1, 0.2$ i 0.3 .

Wartość przenikalności ε'_{int} badanych kompozytów BNTN-PVC zwiększa się od ~ 3 dla $\Phi = 0.0$ do ~ 18 dla $\Phi = 0.3$. Osobliwością jest pojawienie się maksimum pochodzących od ceramiki dla zawartości $\Phi = 0.3$, w pobliżu której leży próg perkolacji. Wartość ε'_R wzrasta do ~ 35 . Taką osobliwość wykazują również kompozyty PLZT-P(VDF/TE) [H6] i SBN-PVC [H8], które zawierały ceramikę o własnościach relaksorowych. Maksima te zarysowywały się już przy zawartości $\Phi = 0.1$ w przypadku kompozytu PLZT-P(VDF/TE), a były wyraźnie widoczne przy $\Phi = 0.1$ w zależności temperaturowej ε' uzyskanej dla SBN-PVC. Można to wiązać ze średnicą ziaren. W kompozycie SBN-PVC, zawierającym ceramikę o średnicy ziaren 130 – 160 nm próg perkolacji był najniższy. Nieco wyższy był on w kompozycie PLZT-P(VDF/TE), w którym średnica ziarna wynosiła ~ 400 nm. Natomiast dla kompozytu BNTN-PVC, w którym ziarna ceramiki miały średnicę kilku μm , próg perkolacji był najwyższy. Jest to wynik podobny do zamieszczonego w pracy [45] dla innych kompozytów o sferycznym kształcie ziaren wypełniacza: polianilina/PVDF, sadza/BaTiO₃/guma silikonowa, srebro/poliimid. Poza tym ceramiki PLZT i SBN, otrzymane metodą zol-żel, wykazywały tendencję do tworzenia aglomeratów, co sprzyja obniżeniu progu perkolacji, gdyż modele teoretyczne oraz eksperymenty doświadczalne [46,47] pokazują, że dla kompozytu o takim samym składzie próg perkolacji jest wyższy w przypadku jednorodnej mikrostruktury.

5.4.2.2 Wpływ zawartości ceramiki Φ na wielkość strat dielektrycznych kompozytów

Wprowadzenie wypełniacza ceramiki do matrycy polimerowej w różny sposób wpływało na straty dielektryczne. Dla kompozytów BNTN-PVC i SBN-PVC, a więc z matrycą PVC, zaobserwowano wzrost strat dielektrycznych wraz z rosnącą zawartością ceramiki. Natomiast kompozyty PLZT-P(VDF/TE) wykazały nieznaczne zmniejszenie strat dielektrycznych przy rosnącej zawartości ceramiki. Przyczyny różnego zachowania można upatrywać w różnych matrycach. Kopolimer P(VDF/TFE)(0.98/0.02) miał większy nieporządek strukturalny, wynikający nie tylko z losowego podstawienia tetrafluoroetyleny do łańcucha polifluorku winylidenu, ale i z wyższego stopnia krystaliczności (40 – 50%) w porównaniu do PVC (7 – 20%). Ten wynik pozostaje w zgodzie z opracowanymi modelami teoretycznymi, uwzględniającymi warstwy międzywierzchni pomiędzy ceramiką a polimerem, złożone z tego samego polimeru co matryca lecz o innym stopniu krystaliczności lub innej konformacji łańcucha [47,48]. Wyniki doświadczalne dla różnych kompozytów [49] pokazują, że straty dielektryczne są mniejsze w kompozytach, w których ziarna wypełniacza pokryte są warstwą o własnościach izolujących. W przypadku kompozytu trójfazowego PET/PPS/BT, w którym rozkład ziaren ceramiki w matrycy polimerowej był bardzo jednorodny a oddziaływania powierzchniowe pomiędzy matrycą a wypełniaczem słabe, zaobserwowano również zmniejszanie się strat dielektrycznych wraz z rosnącą zawartością ceramiki (Rys. 8). PPS odznaczał się najniższymi stratami spośród badanych materiałów ($0.001 < tg\delta < 0.002$) a PET największymi ($0.01 < tg\delta < 0.025$) w zakresie częstości od 10 Hz do 1 GHz. Współczynnik strat dielektrycznych kompozytów przyjmował wartości pośrednie pomiędzy współczynnikami PET i PPS. Poza tym można zauważyć, że zwiększana zawartość ceramiki BT wywoływała obniżenie strat w kompozytach, gdyż straty dielektryczne reprezentowane przez BT były mniejsze od strat w PET. Z punktu widzenia praktycznych zastosowań optymistycznym wynikiem jest uzyskanie kompozytu, w którym straty dielektryczne zmniejszają się wraz ze wzrostem zawartości ceramiki. Dotychczas zaprojektowane kompozyty polimer/ceramika, przeznaczone do wykorzystania w elektronice opakowaniowej, jak np. politetrafluoroetylen (PTFE)/Sr₂Ce₂Ti₅O₁₆ [50] lub PTFE/Bi_{3/2}ZnNb_{3/2}O₇(BZN) [51], uzyskane przez mieszanie ultradźwiękowe proszków ceramiki i polimeru, charakteryzowały się stratami dielektrycznymi rosnącymi z zawartością ceramiki. Materiały te były porowate i zawierały wodę. Można wnioskować, że zastosowana technologia tłoczenia i wtrysku do otrzymania kompozytów PET/PPS/BT wydaje się być bardziej korzystna.



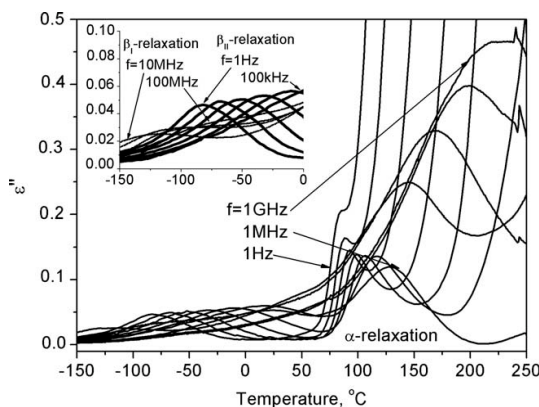
Rys. 8. Współczynnik strat dielektrycznych $tg\delta$ w funkcji częstotliwości w RT dla PET, PPS i kompozytów PET/PPS/BT.

5.4.2.3 Wpływ zawartości ceramiki Φ na dynamikę procesów relaksacyjnych w matrycy polimerowej

Zależności temperaturowe przenikalności ϵ' i ϵ'' kompozytów są kształtowane przez anomalie relaksorowe ceramiek oraz procesy relaksacyjne w polimerach. We wszystkich badanych kompozytach [H6-H9] dominującym procesem jest relaksacja α , za którą odpowiadają ruchy segmentów łańcucha głównego w fazie amorficznej polimeru. Analiza czasów tej relaksacji pokazała, że dla wszystkich badanych kompozytów spełniają one równanie Vogela-Fulchera (5). Dodatek ceramiki do matrycy polimerowej jednak w różny sposób wpływa na dynamikę tego procesu w poszczególnych kompozytach. W przypadku kompozytu PLZT-P(VDF/TE) nie można ustalić zależności parametrów tej relaksacji od zawartości ceramiki. Energia aktywacji zmienia się w granicach od 750 K (0.063 eV) do 825 K (0.071 eV) a temperatura zamrożenia ruchów dipoli T_{VF} pozostaje zbliżona do 200 K. Nasuwa się wniosek, że ceramika PLZT w niewielkim stopniu wpływa na dynamikę przejścia szklistego w kopolimerze. Dla kompozytów BNTN-PVC [H7] charakterystyczną cechą jest to, że energia aktywacji ruchów segmentów łańcucha głównego zwiększa się nieznacznie na skutek dodania ceramiki BNTN do matrycy polimerowej: od 1240 K (~0.11 eV) dla czystego polimeru do 1300 K (~0.11 eV) dla kompozytu z zawartością $\Phi = 0.3$. Podobnie, temperatura zamrożenia ruchów dipoli T_{VF} wzrasta nieznacznie wraz z rosnącą zawartością ceramiki: od 314 do 317 K. Natomiast ważny jest fakt, że po dodaniu ceramiki współczynnik przedeksponencjalny τ_0 maleje około 5 razy, co zgodnie z teorią Eyringa [52] świadczy o większej kooperatywności ruchów orientacyjnych grup polarnych. Jest to efekt inny niż w przypadku kompozytów BaTiO₃-PVC, gdzie zarówno energia aktywacji jak i współczynnik τ_0 nie zmieniają się po dodaniu ceramiki do matrycy PVC [53]. Wynika z tego wniosek, że utworzenie roztworu BaTiO₃ z NaNbO₃ poprawia kooperatywność ruchów segmentów łańcucha głównego. Największy wpływ obecności wypełniacza ceramiki na dynamikę omawianego procesu w fazie amorficznej polimeru zaobserwowano w przypadku kompozytów SBN-PVC [H8]. Energia aktywacji wzrasta od 1250 K (0.11 eV) dla czystego PVC do 2300 K (0.20 eV) dla kompozytu z zawartością ceramiki $\Phi = 0.15$. Temperatura zamrożenia ruchów dipoli T_{VF} zmienia się od 314 K dla PVC do 298 K dla kompozytu z zawartością SBN $\Phi = 0.15$. Energia aktywacji procesu w matrycy PET/PPS w kompozytach PET/PPS/BT [H9] nieznacznie maleje po wprowadzeniu ceramiki BT. Dla czystego PET energia ta wynosi 343 K (0.030 eV) i maleje do 329 K (0.028 eV) dla kompozytu z zawartością 1.5% wag. BT. Dodatek BT niewiele obniża temperaturę zamrożenia ruchów segmentowych łańcucha w fazie amorficznej PET. T_{VF} maleje od 378 K dla czystego PET do 376 K dla kompozytu z największą zawartością ceramiki. Wpływ ceramiki na dynamikę przejścia szklistego w PET/PPS można ocenić jako niewielki.

Dodatek ceramiki do matrycy polimerowej wpływa na dynamikę procesów relaksacyjnych o mniejszej intensywności. Anomalie związane z szerokokątowymi oscylacjami grup polar-

nych dołączonych do łańcuch głównego, połączone z ich rotacją z udziałem łańcucha głównego (relaksacja β) są bardziej wyeksponowane w kompozytach PLZT-P(VDF/TE) niż w czystym kopolimerze na skutek obniżenia strat dielektrycznych [H6]. Intensywność modu β odpowiadającego lokalnym ruchom małych grup polarnych w łańcuchu PVC rośnie wraz z zawartością ceramiki w kompozytach BNTN-PVC [H7]. Jest to efekt odwrotny niż ten, który pojawia się w kompozytach BaTiO₃-PVC, gdzie relaksacja β jest tłumiona przy wzroście zawartości ceramiki [53]. Zawartość ceramiki BT wpływa na intensywność relaksacji β_I w matrycy kompozytu PET/PPS/BT (Rys. 9) [H9]. W zakresie niskich temperatur, tzn. od -150 °C do 0 °C można zaobserwować dwa wyraźnie dające się rozdzielić procesy oznaczone w powiększeniu jako relaksacje β_I i β_{II} . Na wyodrębnienie tych dwóch procesów pozwalają możliwości nowoczesnej aparatury, pracującej w szerokim zakresie częstotliwości od 10⁻⁵ Hz do 3 GHz (*Broadband Dielectric Spectrometer Concept 80*). W przeszłości problem obecności dwóch procesów był kontrowersyjny. Dyskusja została zapoczątkowana, kiedy badania strat mechanicznych [54] wykonane dla serii próbek tereftalanu *n*-metylenowego ($n = 2 \dots 10$) wykazały w zakresie niskich temperatur obecność asymetrycznego maksimum relaksacji β , którego asymetria zmieniała się wraz z liczbą dołączonych grup metylenowych. Eksperyment, polegający na badaniu relaksacji mechanicznej i dielektrycznej w PET oraz w homogenicznej mieszaninie PET ze związkami o małej masie molowej, np. metanol benzenowy, wykazał dość duże stłumienie maksimum relaksacji β od strony wyższych temperatur [55]. Badania NMR wykonane dla protonowanych i deuterowanych próbek PET wskazały na udział przeskoków pierścieni fenylowych oraz ruchów grup karbonylowych w zakresie temperaturowym relaksacji β [55]. Sugerując się tymi wynikami, maksima relaksacji β_I od strony niższych temperatur i w zakresie częstości ~10 – ~100 MHz przypisałam ruchom grup karbonylowych, natomiast maksima relaksacji β_{II} , widoczne od strony wyższych temperatur w zakresie częstości ~1Hz – 100 kHz związałam z przeskokami pierścieni fenylowych.



Rys. 9. Temperaturowa zależność części urojonej przenikalności ϵ'' uzyskana dla kompozytu PET/PPS/BT z zawartością ceramiki 0.75% wagowych.

Intensywność procesu β_I związanego z ruchami grup karbonylowych w PET maleje wraz ze wzrostem zawartości ceramiki. Energia aktywacji tego procesu, która dla czystego PET wynosi 9.45 kJ/mol (0.098 eV), nieznacznie maleje w kompozytach osiągając 8.20 kJ/mol (0.085 eV) dla kompozytu z zawartością 1.5% wag. BT. Natomiast energia aktywacji procesu β_{II} prawie nie zmienia się wraz z zawartością BT i pozostaje na poziomie ~55 kJ/mol (0.57 eV).

5.4.2.4 Własności piroelektryczne kompozytów

Badania własności piroelektrycznych, wykonane metodą Chynoweth [56] dla kopolimeru P(VDF/TFE) i kompozytów PLZT-P(VDF/TFE) [H6] oraz polimeru PVC i kompozytów SBN-PVC [H8] pokazały, że wartości współczynnika piroelektrycznego jak i obydwu *Figures of Merit* są znacznie wyższe w przypadku kompozytów niż czystego polimeru. Wartości te rosną wraz z zawartością ceramiki aż do $\Phi = 0.15$. Przy dalszym wzroście zawartości ce-

ramiki obserwuje się nieznaczne zmniejszenie tych współczynników, gdyż rosnący nieporządek strukturalny powoduje mniejszą zdolność do zmiany polaryzacji spontanicznej pod wpływem temperatury. Współczynnik piroelektryczny przy częstotliwości czopowania 1 Hz rośnie od $\sim 20 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ dla czystego P(VDF/TFE) do $\sim 140 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ dla kompozytu PLZT-P(VDF/TFE) z zawartością ceramiki $\Phi = 0.15$. Wykonane badania pozwalają umieścić aktywność piroelektryczną kompozytów PLZT-P(VDF/TE) pomiędzy aktywnościami kompozytów PZT-PVDF i PLZT-P(VDF/TrFE), gdyż odpowiednie współczynniki piroelektryczne kopolimeru P(VDF/TFE) są około dwa razy mniejsze niż P(VDF/TrFE) lecz kilka razy większe niż PVDF. Dla polimeru PVC zarejestrowano $p = 1.99 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ przy częstotliwości czopowania światła 1 Hz. Natomiast zwiększanie zawartości ceramiki SBN spowodowało wzrost współczynnika p do $160 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ dla zawartości $\Phi = 0.15$. Jest to wynik znacznie lepszy niż w przypadku wcześniej badanych kompozytów BaTiO₃-PVC [53], gdzie do uzyskania wartości współczynnika $p = 106 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ konieczne było zwiększenie zawartości ceramiki do $\Phi = 0.4$.

5.5 Podsumowanie

Do najważniejszych osiągnięć zawartych w wymienionych pracach zaliczam:

- **Optymalizację warunków syntezy mechano-chemicznej i otrzymanie** tą metodą nanoproszków BiFeO₃, (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} oraz **scharakteryzowanie własności dielektrycznych samoistnych (*intrinsic*)** jak i **niesamoistnych (*extrinsic*)** ceramik wytworzonych z tych proszków.
- **Wykrycie stanu relaksorowego** w stałych roztworach (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} multiferroika i ferroelektryka o dużej polaryzowalności sieci o strukturze perowskitu. Jest to własność *extrinsic* związana z obecnością przypadkowych pól elektrycznych na skutek różnicy wartościowości pomiędzy jonem domieszki i jonem sieci „gospodarza” oraz powstawania przypadkowych pól naprężeń mechanicznych z powodu różnicy promieni jonowych domieszki i jonu sieci „gospodarza”. Dla badanych roztworów zostały scharakteryzowane fluktuacje granic NOP oraz dynamika reorientacji dipoli w NOP. Ustalono granicę morfotropową.
- **Zaobserwowanie relaksacji** związanej ze statystycznym rozkładem domieszek Pb²⁺ w położeniach *A* i Co³⁺ w położeniach *B* sieci perowskitowej ABO₃ ferroelektryka Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO₃:0.1 i 1% wag. Co₂O₃ oraz wyznaczenie zakresów częstości, w których za ten proces są odpowiedzialne fluktuacje granic NOP oraz przeskoki dipoli pomiędzy dozwolonymi kierunkami wewnątrz NOP.
- **Odkrycie oddziaływań pomiędzy lukami tlenowymi a ścianami domen ferroelektrycznych** w nanokrystalitach multiferroelektryka BiFeO₃ w sytuacji braku efektu rozmiarowego polegającego na tym, że grubość krystalitów jest większa niż okres powtarzalności cykloidalnej spirali spinowej
- **Zaprojektowanie trójfazowego kompozytu** z matrycą w postaci mieszaniny polimerów i ferroelektrycznym wypełniaczem o małych stratach dielektrycznych w zakresie częstości 100 Hz – 1 GHz, przeznaczonego do zastosowania w elektronice opakowaniowej.
- **Zoptymalizowanie składów kompozytów polimer-relaksor** i otrzymanie materiałów o dobrych własnościach piroelektrycznych.

Literatura

[1] F. Gheorghiu, M. Calugaru, A. Ianculescu, V. Musteata, L. Mitoseriu, *Preparation and functional characterization of BiFeO₃ ceramics: A comparative study of the dielectric properties*, Solid State Sci. 23(2013)79-87

- [2] T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, G. Tutuncu, J.L. Jones, J.E. Daniels, D. Damjanovic, *BiFeO₃ ceramics: processing, electrical, and electromechanical properties*, J. Am. Ceram. Soc. 97(2014)1993-2011
- [3] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, *Connectivity and piezoelectric – pyroelectric composites*, Mat. Res. Bull. 13(1978)525-536
- [4] K. Lichtenecker, *Der elektrische leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate*, Phys. Z. 25(1924)225-228
- [5] C.J. Dias, D.K. Das Gupta, *Piezo- and pyroelectricity in ferro electric-ceramic-polymer composites*, Key Eng. Mater. 92&93(1994)217-248
- [6] J. Hu, L. Wang, H. Yu, *Polymeric nanocomposites for electromagnetic wave absorption*, J. Mater. Sci. 44(2009)3917-3927
- [7] S.G. Lu, Z. Fang, E. Furman, Y. Wang, Q.M. Zhang, Y. Mudryk, K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, C.W. Nan, *Thermally mediated multiferroic composites for the magnetoelectric materials*, Appl. Phys. Lett. 96(2010)102902-1-3
- [8] M.T. Sebastian, H. Jantunen, *Polymer-ceramic composites of 0-3 connectivity for circuits in electronics: a review*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 7(2010)415-434
- [9] L. Zhang, Z-Y. Cheng, *Development of polymer-based 0-3 composites with high dielectric constant*, J. Adv. Dielectr. 1(2011)389-404
- [10] Z-M. Dang, J-K. Yuan, J-W. Zha, T. Zhou, S-T. Li, G-H. Hu, *Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites*, Progr. Mater. Sci. 57(2012)660-723
- [11] F. Kremer, A. Schönhal (Eds.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003, pp. 1-98
- [12] J. Rödel, A.B.N. Kouna, M. Weissenberger-Eibl, D. Koch, A. Bierwisch, W. Rossner, M.J. Hoffmann, R. Danzer, G. Schneider, *Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010-2025*, J. Eur. Ceram. Soc. 29(2009)1549-1560
- [13] L.W. Martin, S.P. Crane, Y-H. Chu, M.B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C-H. Yang, N. Balk, R. Ramesh, *Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures*, J. Phys.: Condens. Matter 20(2008)434220-1-13
- [14] F. Yang, M.H. Tang, Z. Ye, Y.C. Zhou, X.J. Zheng, J.X. Tang, J.J. Zhang, *Eight logic states of tunneling magnetoelectroresistance in multiferroic tunnel junctions*, J. Appl. Phys. 102(2007)044504-1-5
- [15] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, *Tunnel junctions with multiferroic barriers*, Nature Mater. 6(2007)296-302
- [16] M. Bibes, A. Barthélémy, *Towards a magnetoelectric memory*, Nature Mater. 7(2008)425-426
- [17] Y-H. Chu, L.W. Martin, M.K. Holcomb, M. Gajek, S-J. Han, Q. He, N. Balke, C-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P-L. Yang, A. Fraile-Rodriguez, A. Scholl, S.X. Wang, R. Ramesh, *Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic*, Nature Mater. 7(2008)478-482
- [18] C-M. Lin, W. Shih, I.Y. Chang, P-Ch. Juan, J.Y. Lee, *Metal-ferroelectric (BiFeO₃)-insulator (Y₂O₃)-semiconductor capacitors and field effect transistors for nonvolatile memory applications*, Appl. Phys. Lett. 94(2009)142905-1-3
- [19] P. Rovillain, R. de Sousa, Y. Gallais, A. Sacuto, M.A. Méasson, D. Colson, A. Forget, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Cazayous, *Electric-field control of spin waves at room temperature in multiferroic BiFeO₃*, Nature Mater. 9(2010)975-978
- [20] Y. Wang, J. Li, D. Viehland, *Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: status, challenges and perspectives*, Mater. Today 17(2014)269-275
- [21] K. Uchino, *Ferroelectric devices*, Taylor and Francis Group, LLC, 2009, pp. 150-152

- [22] L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, *Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique*, Progress Mater. Sci. 53(2008)207-322
- [23] M. Abdellaoui, E. Gaffet, *The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment*, Acta Metall. Mater. 43(1995)1087-1098
- [24] G.H. Haertling, *PLZT electrooptic materials and applications - review*, Ferroelectrics 75(1987)25-55
- [25] R.E. Cross, *Relaxor ferroelectrics: An overview*, Ferroelectrics 151(1994)305-320
- [26] A.A. Bokov, Z.-G. Ye, *Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure*, J. Mater. Sci. 41(2006)31-52
- [27] W. Kleemann, *The relaxor enigma - charge disorder and random fields in ferroelectrics*, J. Mater. Sci. 41(2006)129-136
- [28] A.A. Bokov, Z.-G. Ye, *Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics*, J. Adv. Dielectr. 2(2012)1241010-1-24
- [29] W. Kleemann, *Random fields in relaxor ferroelectrics - a jubilee review*, J. Adv. Dielectr. 2(2012)1241001-1-13
- [30] A.A. Bokov, Z.-G. Ye, *Low-frequency dielectric spectroscopy of the relaxor ferroelectric $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$* , Phys. Rev. B 65(2002)144112-1-10
- [31] C.G. Koops, *On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies*, Phys. Rev. 83(1951)121-124
- [32] Y. Ma, X.M. Chen, Y.Q. Lin, *Relaxorlike dielectric behavior and weak ferromagnetism in $YFeO_3$ ceramics*, J. Appl. Phys. 103(2008)124111-1-5
- [33] C. Ang, Z. Yu, L.E. Cross, *Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in $Bi:SrTiO_3$* , Phys. Rev. B 62(2000)228-236
- [34] A.E. Paladino, *Oxydation Kinetics of Single Crystal $SrTiO_3$* , J. Am. Ceram. Soc. 48(1965)476-478
- [35] A.Y. Borisevich, O.S. Ovchinnikov, H.J. Chang, M.P. Oxley, P. Yu, J. Seidel, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, R. Ramesh, S.J. Pennycook, S.V. Kalinin, *Mapping octahedral tilts and polarization across a domain wall in $BiFeO_3$ from Z-contrast scanning transmission electron microscopy image atomic column shape analysis*, ACS Nano 4(2010)607-6079
- [36] J. Seidel, L.W. Mfartin, Q. He, Q. Zhan, Y.-H. Chu, A. Rother, M.E. Hawkrige, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, N. Balke, S.V. Kalinin, S. Gemming, F. Wang, G. Catalan, J.F. Scott, N.A. Spaldin, J. Orenstein, R. Ramesh, *Conduction at domain walls in oxide multiferroics*, Nat. Mater. 8(2009)229-234
- [37] A. Schilling, T.B. Adams, R.M. Bowman, J.M. Gregg, G. Catalan, J.F. Scott, *Scaling of domain periodicity with thickness measured in $BaTiO_3$ single crystal lamellae and comparison with other ferroics*, Phys. Rev. B 74(2006)024115-1-6
- [38] Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, *Giant dielectric response and relaxor behaviors induced by charge and defect ordering in $Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics*, Appl. Phys. Lett. 90(2007)192905-1-3
- [39] S. Hunpratub, P. Thongbai, T. Yamwong, R. Yimnirun, S. Maensiri, *Dielectric relaxations and dielectric response in multiferroic $BiFeO_3$ ceramics*, Appl. Phys. Lett. 94(2009)062904-1-3
- [40] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Kito, *Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system $LuFe_2O_4$* , Nature 436(2005)1136-1138
- [41] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, *$CaCu_3Ti_4O_{12}$: One - step internal barrier layer capacitor*, Appl. Phys. Lett. 80(2002)2153-2155
- [42] T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West, *Giant barrier layer capacitance effects in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics*, Adv. Mater. 14(2002)1321-1323
- [43] J.A. Gonzalo, J.R. Lopez-Alonzo, *Statistical theory for ferroelectricity in tri-glycine sulfate*, J. Phys. Chem. Solids 25(1964)303-310

- [44] Y. Sasanuma, *Conformational characteristics, configurational properties, and thermodynamic characteristics of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene-2,6-naphthalate)*, *Macromolecules* 42(2009)2854-2862
- [45] L. Zhang, P. Bass, Z.M. Dang, Z.Y. Cheng, *Characterization of percolation behavior in conductor-dielectric 0-3 composites*, *J. Adv. Dielectr.* 4(2014)1450035-1-7
- [46] L. Zhang, W. Wang, X.G. Wang, P. Bass and Z.-Y. Cheng, *Metalpolymer nanocomposites with high percolation threshold and high dielectric constant*, *Appl. Phys. Lett.* 103(2013)232903
- [47] L. Zhang, P. Bass, Z.Y. Cheng, *Physical aspects of 0-3 dielectric composites*, *J. Adv. Dielectr.* 5(2015)1550012-1-8
- [48] Z.M. Dang, J.K. Yuan, J.W. Zha, P.H. Hu, D.R. Wang, Z.Y. Cheng, *High-permittivity polymernanocomposites: Influence of interface on dielectric properties*, *J. Adv. Dielectr.* 3(2013)1330004-1-8
- [49] L. Zhang, Z.Y. Cheng, *Development of polymer - based 0-3 composites with high dielectric constant*, *J. Adv. Dielectr.* 1(2011)389-406
- [50] G. Subodh, C. Pavithran, P. Mohanan, and M.T. Sebastian, *PTFE/Sr₂Ce₂Ti₅O₁₆ polymer ceramic composites for electronic packaging applications*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27(2007)3039-3044
- [51] F. Xiang, H. Wang, and X. Yao, *Preparation and dielectric properties of bismuth based dielectric/PTFE microwave composites*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26(2006)1999-2002
- [52] A. Rachocki, J. Tritt-Goc, E. Markiewicz, *Dielectric relaxation in cellulose and its derivatives*, *Acta Physica Pol. A* 108(2005)137-145
- [53] M. Olszowy, Cz. Pawlaczyk, E. Markiewicz, J. Kułęk, *Dielectric and pyroelectric properties of BaTiO₃ - PVC composites*, *Phys. Status Solidi A* 202(2005)1848-1853
- [54] G. Farrow, J. Macintosh, I.M. Ward, *The interpretation of transition phenomena in polymethylene terephthalate polymers*, *Makromolekulare Chemie* 38(1960)147-158
- [55] A.S. Maxwell, L. Monnerie, I.M. Ward, *Secondary relaxation processes in polyethylene terephthalate-additive blends: 2. Dynamic mechanical and dielectric investigations*, *Polymer* 39(1998)6851-6859
- [56] A.G. Chynoweth, *Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate*, *J. Appl. Phys.* 27(1956)78-84

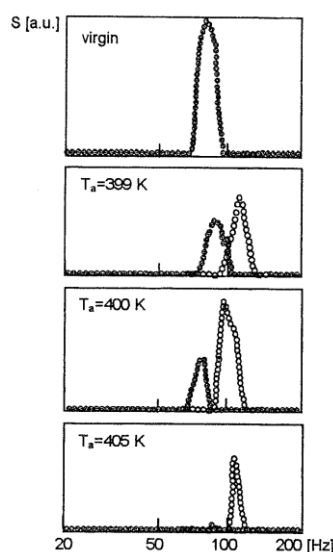
6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Głównym nurtem moich badań są własności dielektryczne kryształów, ceramik, polimerów i kompozytów, co wynika z literatury zestawionej w załączniku Z-6 i obejmującej prace niezwiązane z osiągnięciem stanowiącym podstawę habilitacji. Poza badaniami własności dielektrycznych interesują mnie również własności akustyczne i piezoelektryczne dielektryków.

6.1 Własności akustyczne polimerów, ceramik i kompozytów [2,7,13,4 spoza *JCR*, monografia].

6.1.1 Opracowałam metodę pomiaru prędkości dźwięku w elektroaktywnych ceramikach, foliach polimerowych oraz kompozytach. Dotychczas stosowane metody pomiaru prędkości dźwięku wykorzystywały fale ultradźwiękowe i nadawały się do badania cieczy, stopionych polimerów i ciekłych kryształów. Pomiar w ciałach stałych wymagał, aby wymiary próbki wzdłuż kierunku propagacji fali były dużo większe niż długość fali. Ten warunek ograniczał stosowanie tej metody do próbek grubszych niż 1 mm. Zaproponowana przeze mnie metoda może być stosowana w przypadku, gdy długość fali akustycznej jest dużo większa niż parametry sieci ciała stałego. Do wyprowadzenia zależności matematycznej na prędkość dźwięku wykorzystywałam analogie elektro - mechano - akustyczne, które pozwoliły wyrazić prędkość dźwięku jako funkcję gęstości materiału, wymiarów geometrycznych oraz częstotliwości drgań membrany wykonanej z badanego materiału i zamontowanej w układzie mikrofonu

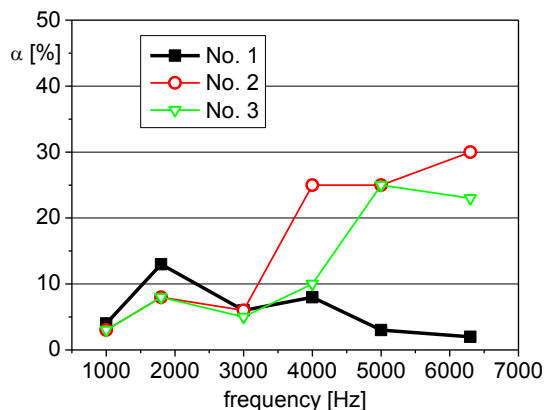
elektretowego. Charakterystyka częstotliwościowa poziomu natężenia dźwięku tak zbudowanego przetwornika elektroakustycznego, zmierzona w komorze bezechowej, wykazuje tylko jedno maksimum. Wykonałam pomiary w kabinie bezechowej firmy TONSIL dla folii PVDF, ceramiki PZT i kompozytu $(\text{PbTiO}_3)_{0.6}(\text{PVDF})_{0.4}$ uzyskując wyniki zbliżone do literaturowych [2]. Metoda ta zastosowana do pomiaru prędkości w foliach kopolimeru P(VDF/TrFE) starzonych termicznie w temperaturach bliskich $T_C = 398 \text{ K}$ [7] pokazała, że prędkość wzrasta o ok. 12% w porównaniu do folii niestarzonych i maleje w foliach starzonych w temperaturach powyżej T_C . Zależność poziomu natężenia dźwięku od częstotliwości uzyskana dla przetworników elektroakustycznych wyposażonych w folie starzone w temperaturze bliskiej T_C wykazuje dwa maksima związane z obecnością dwóch konformacji: polarnej *all-trans* i niepolarniej *trans-gauche*. Te ostatnie maksima obserwowane są przy wyższych częstotliwościach (Rys. 10).



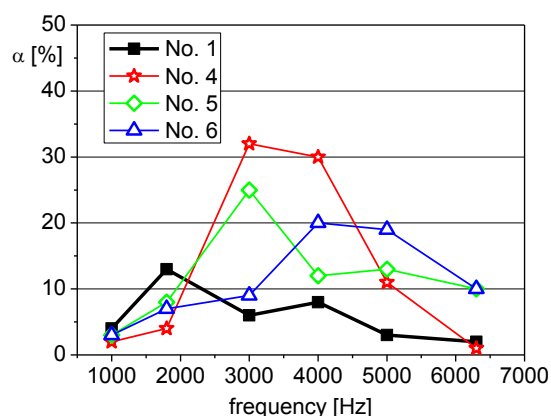
Rys. 10. Poziom natężenia dźwięku w funkcji częstości uzyskany dla przetwornika elektroakustycznego z dwuosioowo orientowaną folią P(VDF/TrFE)(75/25), ładowaną koronowo, starzoną termicznie w różnych temperaturach; kółka pełne – zależność uzyskana z filtrem 80 Hz; kółka otwarte – z filtrem 100 Hz.

6.1.2 Zbadalam własności dielektryczne i akustyczne celulozy bakteryjnej (biocelulozy) przeznaczonej do formowania membran głośnikowych [13,4 spoza JCR]. Własności dielektryczne, mechaniczne i akustyczne zależały od liczby dni hodowli [13]. Wartość przenikalności ϵ' w RT zmieniała się odwrotnie niż moduł Younga wraz z liczbą dni hodowli. Optymalna charakterystyka częstotliwościowa efektywności została zaobserwowana dla głośnika z membraną z celulozy hodowanej przez 7 dni. Charakterystyka ta miała najwyższą górną częstotliwość graniczną. Celuloza, z której wykonano membranę tego głośnika odznaczała się najmniejszą przenikalnością elektryczną i w związku z tym największym modułem Younga. Modyfikacja biocelulozy chitosanem oraz jego pochodnymi (octanem i mleczanem) [4 spoza JCR] spowodowała, że najlepsze charakterystyki efektywności uzyskano dla głośników wyposażonych w membrany z biocelulozy modyfikowanej tylko chitosanem a nie jego pochodnymi. Wyjaśnienie tego zjawiska przyniosły badania dielektryczne. Bioceluloza modyfikowana pochodnymi chitosanu miała mniejsze natężenie relaksacji β_{wet} związanej z ruchami orientacyjnymi w zmieszanej fazie polisacharydu i wody, która podwyższa sztywność łańcucha polimeru i makroskopową sztywność celulozy. Z kolei analiza wyznaczonych parametrów relaksacji β , przypisywanej lokalnym ruchom segmentów łańcucha, połączonym z reorientacją grup bocznych, pokazała, że ruchy te stają się bardziej kooperatywne i wymagają większej energii aktywacji w przypadku celulozy modyfikowanej pochodnymi chitosanu. Membrana głośnika jest wówczas bardziej podatna na zewnętrzne zakłócenia akustyczne i jego charakterystyka częstotliwościowa staje się mniej wyrównana.

6.1.3 Zbadalam własności akustyczne kompozytów złożonych z polipropylenu PP i celulozy uzyskanej z roślin [monografia]. Kompozyty te są przeznaczone do wykorzystania w budownictwie jako ekrany dźwiękochłonne oraz w przemyśle samochodowym jako wyposażenie wnętrza ze względu na ich zdolność pochłaniania dźwięku. Rys. 11 i 12 przedstawiają współczynniki pochłaniania dźwięku dla jego prostopadłego padania, zmierzone przy kilku częstotliwościach z zakresu 1000 – 6300 Hz.



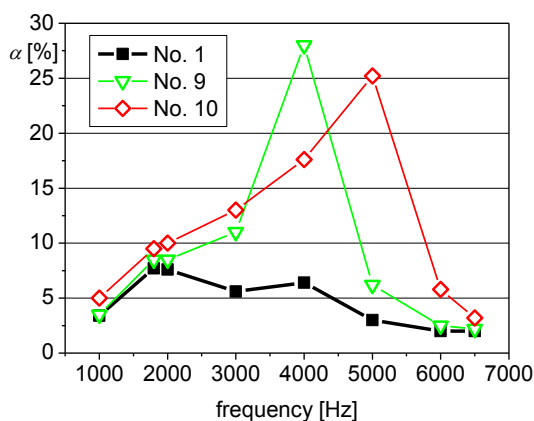
Rys. 11. Zależność częstotliwościowa współczynnika pochłaniania dźwięku dla próbek: 1 – PP, 2 – PP+40% wag. rozdrobnionej rośliny konopi, 3 – PP+40% długich włókien konopi.



Rys. 12. Zależność częstotliwościowa współczynnika pochłaniania dźwięku dla próbek: 1 – PP, 4 – PP+40% wag. długich włókien lnu, 5 – PP+40% rozdrobnionej słomy rzepakowej, 6 – PP+40% wag. rozdrobnionego drewna bukowego.

Dodatek lignocelulozy do PP zwiększa współczynnik α o kilkadziesiąt procent. Inny jest charakter absorpcji dźwięku dla kompozytów z różnymi materiałami lignocelulozowymi. Włókna konopi, które zawierają więcej celulozy i mają większe rozmiary od włókien pozostałych materiałów, zwiększają absorpcję powyżej 3000 Hz, natomiast włókna lnu, słomy rzepakowej i drewna bukowego powodują rezonansową absorpcję dźwięku z maksimum w zakresie 3000 – 4000 Hz.

Merceryzacja i modyfikacja powierzchni włókien bezwodnikami kwasowymi powoduje przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku wyższych częstotliwości oraz niewielkie obniżenie współczynnika α (Rys. 13). Jest to związane ze wzrostem gęstości materiału na skutek lepszej adhezji pomiędzy PP a włóknami lignocelulozowymi po obróbce chemicznej. Wówczas większa impedancja akustyczna (iloczyn gęstości i prędkości dźwięku) przyczynia się do tego, że więcej energii zostaje odbite przy jednoczesnym szybszym jej przenoszeniu pomiędzy fazami matrycy i napelnacza.



Rys. 13. Zależności częstotliwościowe współczynnika pochłaniania dźwięku α dla próbek: 1 – PP, 9 – PP+20% wag. surowej sosny, 10 – PP+20% wag. sosny modyfikowanej bezwodnikiem kwasu bursztynowego.

6.2 Własności piezoelektryczne folii polimerowych i monokryształów [3,6,17,18,25,7 spoza JCR]

6.2.1 Opracowałam metodę wyznaczania współczynników sprężystości i piezoelektrycznych dla folii polimerowych piezoelektrycznych na podstawie pomiaru współczynnika odbicia linii koaksjalnej [3]. Wykorzystałam tutaj związki pomiędzy współczynnikami sprężystości i piezoelektrycznymi a wartościami elementów elektrycznego schematu zastępczego rezonatora piezoelektrycznego, którym jest badana próbka. Metoda polega na zmierzeniu widma impedancji dwóch próbek połączonych szeregowo, z których jedna ma w danym zakresie częstotliwości rezonans piezoelektryczny, a druga go nie ma. Wykonałam pomiary analizatorem impedancji HP4191A RF dla PVDF i P(VDF/TrFE) uzyskując wyniki zbliżone do literaturowych. Tradycyjnie stosowane metody wykorzystują pasywne sieci π do tego celu w zakresie niższych częstotliwości (<30 MHz), co wiąże się z wadami, jak np. brak symetrii układu względem wejścia i wyjścia, duże pojemności rozproszone.

6.2.2 Opracowałam metodę dopasowywania częstotliwości rezonansu piezoelektrycznego membran stosowanych w przetwornikach elektroakustycznych pracujących jako sprzężona para nadajnik – odbiornik [6]. Wykazałam na podstawie pomiaru widma impedancji, że wygrzewanie folii P(VDF/TrFE) w temperaturach 50 – 125 °C wywołuje liniowe zmiany częstotliwości rezonansu i antyrezonansu piezoelektrycznego względem temperatury wygrzewania.

6.2.3 W pracy [17] wyznaczyłam kompletne macierze współczynników sprężystości (13) i piezoelektrycznych (10) $GdCa_4O(BO_3)_3$. Wartości wszystkich współczynników sprężystości i piezoelektrycznych zostały wyznaczone za pomocą metody spektroskopii impedancyjnej w dwóch seriach pomiarów, które różniły się kryterium doboru wymiarów próbek kryształu. W pierwszej serii próbki miały kształt prostokątnych płytek o wymiarach: l (długość) $>$ w (szerokość) $>$ t (grubość) i analizowałam mody drgań długościowych (głównie), ścinania powierzchniowego oraz grubościowe (w kilku przypadkach). Dla mierzonej płytki kryształu wyznaczyłam współczynniki sprężystości dla drgań długościowych (s_{11}^E) i ścinania powierzchniowego (s_{66}^E) oraz współczynnik piezoelektryczny d_{31} dla drgań podłużnych w eksperymentalnym układzie współrzędnych X', Y', Z' .

W drugiej serii pomiarów wymiary próbek dobrałam tak, aby wyeksponować pożądane mody drgań i stłumić niepożądane. Pole elektryczne skierowane było prostopadle lub równoległe do powierzchni próbki kryształu. Ostateczne wartości współczynników ustaliłam po analizie możliwych błędów.

W pracy [18] zaproponowałam nową metodę wyznaczania współczynników dielektrycznych, polegającą na dopasowaniu parametrów schematu elektrycznego zastępczego wybranych próbek do zmierzonego widma impedancji elektrycznej. Proponowana metoda pozwala

ominać problem błędów wynikających ze skończonych wymiarów próbek i efektu zniekształcenia pola elektrycznego na ich krawędziach.

Dla kilku cięć kryształu $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ pracującego w modach drgań podłużnych i ścinania powierzchniowego wyznaczyłam zależności temperaturowe częstotliwości rezonansu piezoelektrycznego w zakresie od 70 do 600 K [7 spoza *JCR*]. Cięcia kryształu $(XYt)45^\circ$, $(ZXl)45^\circ$, (ZY) charakteryzowały się silnymi modami drgań ścinania powierzchniowego. Charakterystyki temperaturowe tych modów były parabolami drugiego stopnia z bardzo dobrymi własnościami liniowymi (brak lokalnych ekstremów i duże nachylenie). Te cięcia kryształu należy specjalnie polecić do zastosowania w urządzeniach do pomiaru temperatury. Charakterystyka temperaturowa częstotliwości rezonansowej modu drgań długościowych kryształu o cięciu $(ZXt)0^\circ$ była parabolą czwartego stopnia z punktem zwrotnym w temperaturze ~ 200 K. To cięcie kryształu zaproponowałam do zastosowania jako monitora czystości powietrza we wnętrzu komory badań cieplnych w temperaturze ok. 200 K (-73 °C) lub też do kontroli stabilności niskiej temperatury w tych komorach.

W pracy [25] przedstawiłam liniowe zmiany współczynników elastycznych i piezoelektrycznych monokryształu $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ wraz z dawką promieni γ rosnącą do 2 MGy, które wskazują na przydatność tego kryształu do zastosowań w dozymetrii dużych dawek.

6.3 Obsługuję źródło promieniowania jonizującego Co-60. Posiadam uprawnienia typu E do zajmowania stanowiska kierownika komórki organizacyjnej, w której znajduje się akcelerator i urządzenia do terapii (decyzja Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki nr 1838/E/2001).

Ewa Markiewicz