



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ  
ФАКУЛТУТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ  
КАТЕДРА „ФИЗИКА”**

инж. Мартин Росенов Перников

**“Синтез, микроструктура и електрични свойства на оксидни  
стъклокерамики”**

## **АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна специалност  
4.1. Физически науки  
(Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя)

Научен ръководител: доц. д-р. Ружа Харизанова

Състав на научното жури:

1. проф. Пламен Петков – председател, рецензент
2. проф. дфзн. Дориана Малиновска - рецензент
3. доц. д-р Маргарита Миланова
4. доц. д-р. Ваня Лилова
5. доц. д-р Ангелина Стоянова-Иванова

София, 2024

Дисертационният труд е написан на 116 страници, съдържа 90 фигури и 7 таблици. Цитирани са 66 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Физика”, състояло се на 24.04.2024г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 22.07.2024 г. от 11:00 часа в зала 301, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересующите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

## Увод

В наши дни съществува особено голяма необходимост от получаването на нови диелектрични материали с контролируеми електрични свойства и с приложения в съхранението на енергия в електрониката/микроелектрониката, медицината и сензориката.

Този проблем определи мотивацията на настоящата дисертация - намиране на нови състави на стъкла и получаването на стъклокерамики чрез контролирана кристализация с цел увеличаване разнообразието от нови и перспективни материали с отнапред зададени и контролируеми физични свойства.

## Цели и задачи на дисертацията

Основната цел на дисертацията е синтезът и изследването на диелектричните свойства на модифицирани перовскит-базирани бариево-титанатни стъклокерамики, получени от оксидни стъкла. По-конкретно, работата цели изследване влиянието на химичния и фазовия състав, а също на микроструктурата върху диелектричните и магнитните свойства на стъклокерамики на основата на бариев титанат с нано- и субмикронни размери на кристалите,. Резултатите от задачите, предвидени за изпълнение в тази дисертация, са с фундаментален характер и могат да допринесат за последващото определяне на областите на практическо приложение на изследваните материали в електрониката/ микроелектрониката, медицината и сензориката.

Във връзка с осъществяването на поставените по-горе цели, пред дисертацията се поставиха за изпълнение следните обобщени задачи:

- Получаване на стъкла в системите  $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , където еквимоларни концентрации на BaO са заменени със SrO с цел модифициране на диелектричните свойства на получените на тяхна основа стъклокерамики.
- Получаване на стъклокерамики, съдържащи бариев титанат или модифициран бариев титанат с използване метода на контролираната кристализация.
- Успоредно с получаването на оксидни стъкла и стъклокерамики се предвижда комплексно характеризирание на техните термични свойства, фазов състав, структура, микроструктура, електрични, механични и магнитни свойства

С оглед изпълнение на поставените обобщени задачи, се формулираха следните специфични задачи:

- Синтез на стъкла с различни състави от които да се получи бариер титанат или модифициран бариер титанат;
- Изследване на термичните свойства с дилатометрия и диференциална сканираща калориметрия;
- Получаване на стъклокерамики с използване метода на контролираната кристализация с прилагане на подходящи програми температура-време;
- Определяне на фазовия състав, обемното съдържание и големината на кристалите в получените стъклокерамики и зависимостта им от състава на изходните стъкла, от температурата и времето за термично третиране. За целта са предвидени изследвания с рентгенова дифракция и електронна микроскопия, комбинирана с данни от дифракция на обратно разсеяни електрони и с микрокомпютърна томография;
- Изследване структурата на получените стъкла и стъклокерамики със спектроскопски методи (ИЧ и Раманова спектроскопия);
- Изучаване на електричните свойства използване метода на импедансната спектроскопия;
- Изучаване на механичните свойства по метода на контролираната индентация.
- Изследване на магнитните свойства на получените желязо-съдържащи стъклокерамики – с вибрационна магнитометрия.

## **Използвани методи и техники.**

В настоящата работа са използвани следните методи и техники - за синтезите е приложен методът на преохладената стопилка, а за комплексното характеризирание на получените материали - методи за определяне на структурата, фазовия състав и електричните, механични и магнитни свойства на образците, получени в изследваните системи

### **1. Получаване на стъклата и стъклокристалните материали. Набелязани системи и състави.**

За получаване на стъклата е използван класически метод на високотемпературен синтез – методът на преохладената стопилка. Набелязани са две системи, в които съгласно направената справка, се очаква да се наблюдава фазово разслояване и да стане възможна контролираната кристализация на бариер или модифициран бариер титанат –  $20,1\text{Na}_2\text{O}/(23,1-x)\text{BaO}/23\text{TiO}_2/9,8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3/x\text{SrO}$  и  $20,1\text{Na}_2\text{O}/(23,1-x)\text{BaO}/23\text{TiO}_2/7,6\text{B}_2\text{O}_3/17,4\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3/5,8\text{Fe}_2\text{O}_3/x\text{SrO}$  с добавки на stronциев оксид  $x = 0,5, 1, 2, 3, 6$  и  $9$  мол %,

След определяне по метода на диференциалната сканираща калориметрия или на диференциалния термичен анализ на температурите на стъклообразуване,  $T_g$  и кристализация,  $T_c$  стъклата са подложени на термично третиране при различни температури над  $T_g$  и под  $T_c$  за различно време. Целта на това термично третиране е да се получат стъклокерамики с различни по размер и обемно съдържание стъклокерамики, съдържащи кристалната фаза  $BaTiO_3$  или  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ .

## **2. Рентгено-фазов анализ, РФА.**

За определяне на фазовия състав на получените стъклокристални материали и стъклокерамики е използван методът на РФА за прахообразни проби. Използван е рентгенов апарат RigakuMini и е работено в геометрия на Брег-Брентано, за  $2\theta = 0-60^\circ$ .

## **3. Термично характеризирание чрез диференциално-термичен анализ.**

За определяне на характеристикните температури – температура на стъклообразуване,  $T_g$  и температура на кристализации,  $T_c$  е използван методът на диференциалният термичен анализ, ДТА (Linseis) или на диференциалната сканираща калориметрия, ДСК (Mettler Toledo). Изследванията са проведени на прахообразни проби – фракция на праха между 100 и 350 микрометра. Използвани са корундови тигли и корунд като референтен материал. Скоростите на загряване са винаги 10 К/мин.

## **4. Методи за оценка на структурата на получените стъкла и стъклокерамики - Раманова и ИЧ-спектроскопия.**

- ИЧ-спектроскопия – изследванията са проведени на спектрофотометър VARIAN с използване на Фурие трансформация. Използване е е техниката на смесване на прахообразна проба с KBr и последващо таблетирание. Спектрите са снети в режим на трансмисия в интервала  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ .

- Раманова спектроскопия – изследвани са твърди проби на отражение с използване на Jobin Yvon Raman spectrometer. Подбрани са оптимални мощности на лазерния лъч, за да се набере достатъчно информация за изследваната проба, но и да се предотврати изменението на повърхността на пробата под действие на лъчението.

## **5. Микроскопски методи.**

- Оптична микроскопия – СТЕМИ – получена е информация в режим на отражение за повърхността кристализация на пробите и наличието на фазово разслояване. Повърхностите на пробите са изследване без предварителна подготовка.

- Сканираща електронна микроскопия (Scanning Electron Microscopy–SEM). и енергийно-дисперсионен рентгенов анализ (Energy Dispersive Analysis by X-Ray – EDAX) изследванията са

извършени с използване на JEOL микроскоп. Изследвани са полирани проби и повърхности на лом, покрити с въглероден филм. Събрана е информация за морфологията на пробите и са направени качествени изводи за химичния състав на изучените проби. Използва се Дифракция на обратно разсеяни електрони (EBSD) за изследване на микроструктурата, определяне съществуването на предпочитана ориентация и разпределението по размери на получените перовскитни кристали.

6. **Метод на рентгеновата микротомография** – използван е рентгенов микротомограф Bruker Skyscan 1272 с цел получаване разпределението по размери и обемната фракция на получените кристали.
7. **Метод на вибрационния магнитометър за оценка на магнитните свойства** – използван е вибрационен магнитометър и магнитни полета до 6 kOe. Снети са хистерезисни криви при стайна температура и кривите на намагнитеност като зависимост от температурата за прахообразни проби, имобилизирани в кварцова кювета, монтирана в магнитометъра.
8. **Метод на контролираната микроиндентация за изследване на механичните свойства** – с цел определяне на механични свойства като твърдост и модул на еластичност за получените аморфни плоскопаралелни полирани проби е използван методът на микроиндентацията. Използван е ултра микротвърдомер DUN-211S, снабден с Викерсова призма с цел снемане на индентационните криви. За всяка проба са снети по 10-15 криви и получените резултати за микромеханичните параметри са усреднени. Всички експерименти са проведени на стайна температура, г.е. около 22 °C.
9. **Импедансна спектроскопия** – използван е импеданс метър Zahner IM 6, Zahner GmbH. Електричните измервания са проведени върху проби с формата на таблетки, 2 точков контактен метод. Използвани са златни електроди или електроди, представляващи комбинация от платинова плочка с дебелина около 1 мм и свързваща сребърна паста. Определени са импедансите на пробите и разликите във фазовите ъгли между приложеното напрежение и токът през изследваната проба. Снети са под формата на Боде или Найкуист плотове честотните и температурните зависимости на импедансите и фазовите ъгли и са пресметнати променливо и правотоковите електропроводимости, а също са определени диелектричните константи, тангенсите на ъглите на загубите.

## **Оксидни стъкла - видове и приложение като материали за електрониката и сензориката.**

През последните десетилетия оксидните стъкла привлякоха вниманието на изследователи и учени от целият свят поради отличните си свойства, полезни за много и разнообразни приложения. Оксидните стъкла съставляват около 95 % от произвежданите в света продукти от промишлено и специализирано стъкло, като намират приложение в различни важни сектори - от архитектурата и информационните технологии до енергетиката и здравеопазването.

Оксидните стъкла могат да се използват и в миниатюрни устройства за получаване и съхранение на енергия, в това число като диелектрици за суперкондензатори, уплътнители за високотемпературни твърдооксидни горивни клетки и електролити за електрохимични устройства. Като жизненоважен компонент на съвременния свят е особено важно да се разбере връзката между структурата и свойствата им.

Най-често оксидните стъкла са съставени от аниони на кислорода и катиони на различни метални и неметални химични елементи. Катионите в оксидните стъкла традиционно се класифицират като мрежообразуващи, модифициращи или междинни. Докато мрежообразуващите катиони (напр. силиций, фосфор и бор) образуват скелета на стъклената мрежа, като правят силни, насочени (ковалентни) връзки с кислорода, мрежомодифициращите катиони (напр. алкални и алкалоземни метали) образуват по-слаби, ненасочени (йонни) връзки с кислорода. Ролята на мрежовите междинни елементи (като например, Ti, Fe, Mo, W), като образувачи или модифициращи мрежата, зависи от химичната среда.

Свойствата на стъклата - от химични до термични, електрични, магнитни и механични - зависят от структурата на стъклената мрежа. Това включва начина, по който тя реагира не само на промени в състава на стъклото, но и на промени в параметрите на състоянието, като температура и налягане.

## **Получаване на стъклокерамики чрез контролирана кристализация**

Стъклокерамиката е поликристално твърдо тяло, произведено чрез контролирана кристализация на стъкла [E.Zanotto, International Journal of Applied Glass Science 4]. Контролираната кристализация обикновено включва двуетапна топлинна обработка, а именно етап на зародишообразуване и етап на кристален растеж. На етапа на зародишообразуване в изходното стъкло се образуват малки зародиши. След образуването на стабилни зародиши кристализацията

протича чрез растеж на новата кристална фаза. От съществено значение за протичането на процеса на кристализация е да се определят параметрите на процесите на зародишообразуване и кристален растеж, особено количеството и видът на нуклеиращите агенти в стъклокерамиката [P.W. McMillan Glass–ceramics (2nd ed.), Academic Press, London (1982)]. Тези добавки действат като хетерогенни центрове, чрез които може да се създаде зародишът, на който да расте желаната кристална фаза, и следователно чрез регулиране на вида и концентрацията на използвания нуклеиращ агент е възможно да се контролира процесът на кристализация. В много стъклокерамични системи се използват повече от един вид нуклеационни агенти, за да се получат оптимална микроструктура и свойства. В такъв случай е много трудно да се определи как да се добави оптималният нуклеационен агент.

Друг метод за получаването на стъклокерамики е да се подбере оксидна система с такъв химичен състав, който предполага спонтанното ѝ разделяне на две или повече фази – т.е. система с наличие на фазово разслояване. Обикновено в една от фазите са съсредоточени тези елементи от състава на изходното стъкло, от които ще се образува желаната кристална фаза, а във втората фаза – остават всички останали елементи от състава. Типични представители на оксидни системи, в които при втвърдяване на стопилката се наблюдава фазово разслояване в широк концентрационен интервал, са:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$  и др. [W.Vogel, Glass Chemistry, 3 Ed., Springer, Berlin, Germany, 1992.]. Така при кристализацията се избягва необходимостта от извършване на работа по зародишообразуване. В настоящата работа е използван именно този подход за получаване на стъклокерамични материали.

## **Диелектрични материали. Поляризация на диелектрици. Видове.**

Диелектриците са вещества, които при прилагане на напрежение практически не провеждат електричен ток. Те имат електропроводимост приблизително  $10^{20}$  пъти по-малка от тази на металите. Диелектриците не притежават свободни носители на заряд (които да осъществяват електричен ток), тъй като техните заряди са свързани в молекули или атоми. Според зонната теория диелектриците са материали, при които ширината на забранената зона е по-голяма от 3 eV, а валентната зона е изцяло запълнена. Диелектриците са електростатична система от заряди, които имат специфично поведение във външно електрично поле. Освен това те създават и свое собствено поле, наречено поляризационно [С. Тошев, Физика на диелектриците, София, Наука и изкуство, 1978].

Диелектриците се делят на три основни вида:



### ❖ *Неполярни диелектрици*

Те се състоят от молекули, които нямат диполен момент, т.е. центровете на положителните и отрицателните заряди съвпадат. Поради тази причина, в отсъствие на външно електрично поле, диполният момент на неполярен диелектрик е нула. Това означава, че вътрешните заряди в молекулите са равномерно разпределени, и няма постоянен електрически дипол в неразположеното състояние.

Когато неполярният диелектрик се изложи въздействието на външно електрично поле, вътрешните електрони на молекулите се отместват, образувайки временни диполи. По време на поляризацията се получават индуцирани диполи, които след премахване на електрическото поле изчезват. Това означава, че в неполярните диелектрици протичат поляризации с малки стойности на диелектричната проницаемост и с малки загуби на енергия [П.Т. Орешкин, Физика полупроводников и диелектриков, Москва, Высшая школа, 1977]. Примери за неполярни диелектрици са молекулите на водорода ( $H_2$ ), азота ( $N_2$ ), кислорода ( $O_2$ ), тетрачлорметана ( $CCl_4$ ), въглеродния диоксид ( $CO_2$ ), метана ( $CH_4$ ) и др.

### ❖ *Полярни диелектрици*

Молекулите на полярните диелектрици имат постоянен диполен момент, което означава, че центровете на положителните и отрицателните заряди са отместени на разстояние и представляват електричен дипол, който се характеризира със споменатата по-горе величина диполен момент. Тяхната структура се характеризира с наличието на постоянни диполи които по време на поляризацията се ориентират по посока на външното електрическо поле.

В отсъствие на външно електрично поле, тези диполи са разположени хаотично поради взаимодействието помежду им и топлинното им движение. Без външно електрично поле полярните диелектрици не притежават поляризация. В присъствие на външно електрическо поле, диполите в полярните диелектрици се ориентират в посока на полето, предизвиквайки поляризация. В полярните диелектрици протичат процеси на поляризации с големи стойности на диелектрична проницаемост и с големи загуби на енергия. Полярните диелектрици обикновено имат по-голяма диелектрична константа от неполярните, и техните диполни моменти допринасят за общата поляризация на материала.

Примери за полярни диелектрици са молекулите на водата ( $H_2O$ ), метиловия алкохол

( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), етиловя алкохол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), фенолформалдехидни смоли, поливинилхлорид, полиетилентерефталат, полиметилметакрилат (органично стъкло) и други. Тези материали намират различни приложения, където полярната природа на материала е от значение, например в кондензатори и други устройства за съхранение на електрическа енергия.

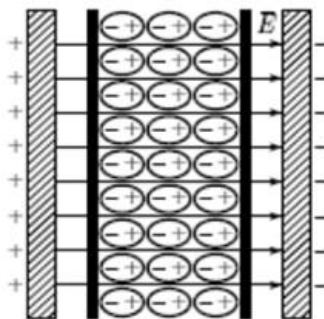
### ❖ *Йонни диелектрици*

Това са кристални структури, изградени от положителни и отрицателни йони, които образуват две подрешетки. Без външно електрично поле те не притежават собствен диполен момент. Разделят се на две подгрупи: [А. Виранева, Лекции по Електрети – [web.uni-plovdiv.bg/viraneva](http://web.uni-plovdiv.bg/viraneva)]:

- Диелектрици с йонна и електронна поляризация. Такива са кварц, слюда, корунд, титаниев диоксид.
- Диелектрици с йонна, електронна и релаксационна поляризация. Такива са неорганичните стъкла, керамиката.

#### • *Поляризация на диелектрици*

При прилагане на електрично поле към диелектрик, не се наблюдава пренос на свободни носители на заряд, тъй като тяхната концентрация е нищожно малка. Наблюдава се отместване на свързаните заряди, предизвикващо появата на поляризационно състояние. Поляризация се нарича състоянието на диелектрика, което се характеризира с наличие на електричен диполен момент на всеки елемент от неговия обем – Фиг.1.



**Фигура 1.** Поляризация на безкраен плосък диелектрик

Според начина на възникване се различават няколко вида поляризация: поляризация, възникваща под действието на външно електрично поле; спонтанна (самопроизволна) поляризация, съществуваща при отсъствие на електрично поле; поляризация, възникваща под действие на

механични напрежения, външни магнитни или електромагнитни полета. Количествена характеристика на поляризацията на диелектрика е векторът на поляризация на диелектрика, изразяващ електричния момент на единица обем:

$$\bar{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \bar{p}_i$$

където  $\bar{P}$  - вектор на поляризацията;  $\bar{p}_i$  - електричен момент на i-тата молекула от обема  $\Delta V$ ;  $n$  - концентрация на молекулите (брой молекули в единица обем).

Способността на различните материали да се поляризират в електрично поле се характеризира с относителна диелектрична проницаемост.

Реалните диелектрици, намиращи се в електрично поле, освен реактивни имат и активни загуби на енергия. По тази причина фазовият ъгъл между тока и напрежението  $\phi$  е различен от  $90^\circ$ . За характеризиране на загубите на енергия в диелектрика се въвежда понятието **ЪГЪЛ НА ДИЕЛЕКТРИЧНИТЕ ЗАГУБИ**  $\delta=90-\phi$ , който се определя по следния начин:

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega CR} = \frac{G}{2\pi\nu C},$$

където  $G$  е активната проводимост,  $\nu$  е честотата на променливото напрежение. При отчитане на геометричните размери на кондензатора, относителната диелектрична проницаемост  $\epsilon_r$  и специфичната проводимост  $\sigma$ , ъгълът на диелектричните загуби добива следния вид [D. Damjanovic, The Science of Hysteresis, Volume3-Elsevier (2005)]:

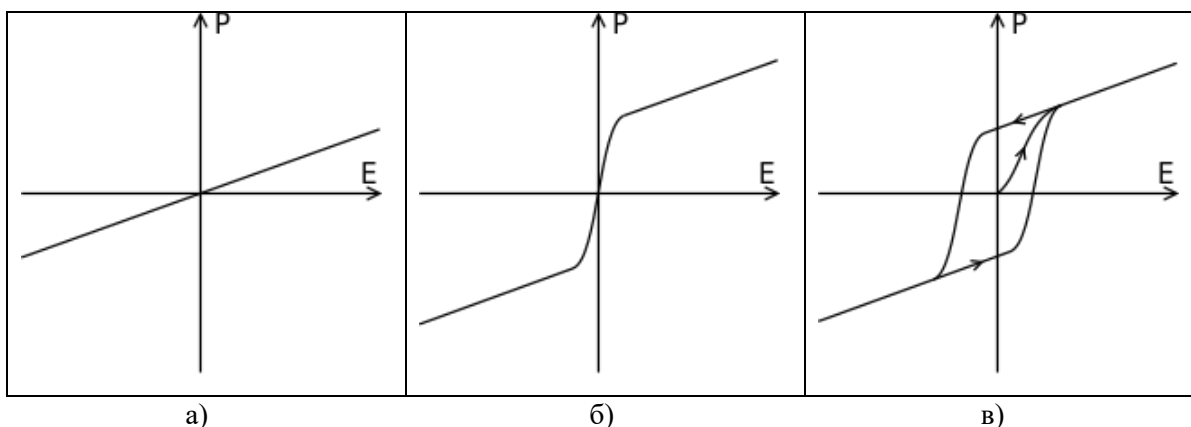
$$\tan \delta = 1,8 \cdot 10^{12} \frac{\sigma}{\epsilon_r \nu}$$

Когато диелектриктът остане поляризиран и след премахването на електричното поле, тази остатъчна поляризация се обяснява с формирането на отделни области - домени, които са спонтанно поляризирани и без присъствието на външно електрично поле. Експериментално, спонтанната поляризация е придружена с големи загуби, които зависят от температурата и имат максимум около точката на Кюри [K. Kinoshita, A. Yamaji Journal of Applied Physics 47, 371 (1976)].

Фазата, в която домениите са подредени, се нарича фероелектрична (сегнетоелектрична) фаза, а тази, в която те са неподредени или не съществуват вече – параектрична. Ако се приложи слабо поле, което не е в състояние да ориентира домениите, зависимостта на поляризацията от интензитета на

полето е линейна. С увеличаване на интензитета на полето, домените започват да се ориентират и когато всички домени са ориентирани, се достига насищане. При намаляване на полето, поляризацията спада до ненулево ниво, тъй като някои домени не успяват да се преориентират – това е т.нар остатъчна поляризация на диелектрика. Напълно деполаризиране на фероелектрика се получава при прилагане на т.нар. коерцитивно външно електрично поле.

Също така фероелектриците притежават хистерезис и демонстрират електромеханичен ефект т.е. възниква деформация под действие на външно електрично или магнитно поле, съответно.



**Фигура 2.** Електрична поляризация (a) линейна поляризация при диелектрици  
(b) нелинейна поляризация при фероелектрици в парамагнитна фаза  $T > T_c$   
(c) поляризация с хистерезис при фероелектрици във фероелектрична фаза  $T < T_c$ .

Отличително свойство на фероелектричните материали е наличието на хистерезис в зависимостите на поляризацията и деформацията от полето  $P(E)$  и  $\varepsilon(E)$  (Фиг.2), което изисква сложно нелинейно описание на тези зависимости. Видът на хистерезисната крива се влияе от много фактори, но е свързан основно с нецентросиметричната структура на фероелектриците [С. Тошев, Физика на диелектриците, София, Наука и изкуство, 1978].

При разработване на различните съвременни запамятаващи устройства тип FERAM и DRAM и полупроводникови елементи, кондензатори, сензори и др., базирани на свойствата на фероелектрични материали, се цели усъвършенстването на няколко основни параметъра, а именно: намаляване размерите на устройството, увеличаване на бързината и капацитета му, независимост от електрозахранване в режим на изчакване (no stand by power required), повишаване броя работни цикли (запис-изтриване), устойчивост на различни външни въздействия – силни електрични или

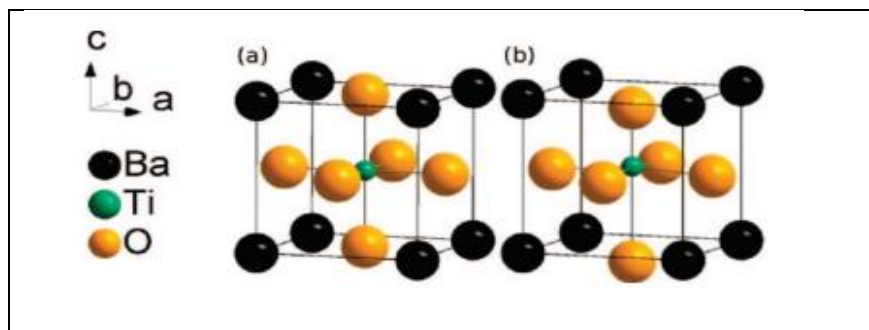
магнитни полета, повишени радиационни равнища, високатемпература на околната среда и др.

## **Бариев титанат – полиморфни форми и модифициран бариев титанат. Методи за получаване на бариев титанат – предимства и недостатъци.**

Бариевият титанат ( $\text{BaTiO}_3$ ) е кристален материал с перовскитна структура и отлични диелектрични свойства, намиращ приложение за изработване на кондензатори, многослойни кондензатори (MLCC) и елементи за съхраняване на електрическа енергия. Модифицирането на диелектричните му свойства може да се осъществява чрез добавянето на различни легиращи добавки при което се заместват йони в различни места на кристалната решетка.

Двете най-използвани полиморфни структури на  $\text{BaTiO}_3$  притежават тетрагонална (фероелектрични свойства) или кубична (параелектрични свойства) кристална структура. Термодинамично стабилният  $\text{BaTiO}_3$  при стайна температура обикновено е с тетрагонална структура и се трансформира в кубичен при температури над 120-130 °C. Размерът и полиморфният тип на кристалите  $\text{BaTiO}_3$  силно зависят от метода на получаване, чрез който се предопределят и получените свойства. Обикновено  $\text{BaTiO}_3$  се получава чрез твърдофазен синтез при температури  $\geq 1300$  °C, което често води до композиционни и структурни нееднородности и повишава цената на получаваните материали. Ако се изисква висока химична хомогенност, равномерно разпределение на частиците и контролируема степен на кристалност, контролираната кристализация от стъкла е подходящ метод за синтез [R. Harizanova, D. Tatchev, G. Avdeev, C. Bocker, D. Karashanova, I. Mihailova, I. Gugov, C. Rüssel, Bulg. Chem. Comm. 49A (2017) 69-73].

Диелектричната константа, а също и потенциалното приложение, зависят от образуваната полиморфна модификация на  $\text{BaTiO}_3$ . Кубичната фаза е параелектрична и се предпочита за редица приложения. За да се стабилизира тя и да се намали температурата на фероелектричната-параелектричната трансформация, в състава се добавят оксиди като  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$  или  $\text{ZrO}_2$ .



**Фигура 3.** Единична клетка на  $\text{BaTiO}_3$  в кубичната структура (a)  $Pm\text{-}3m$  и (б) тетрагонална структура  $P4mm$ . В тетрагоналната единична клетка атомите са изместени в направление  $Oz$  и клетката е удължена по оста  $c$ . [M.B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, Crystal Structure and the Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transition of Nanoscale  $\text{BaTiO}_3$ , J. Am. Chem. Soc. 2008]

В зависимост от вида на добавките и техните йонни радиуси те могат да заместят  $\text{Ba}^{2+}$  или  $\text{Ti}^{4+}$ , което води до различни физични свойства. Например  $\text{Fe}^{2+}$  вероятно ще замени  $\text{Ba}^{2+}$ , докато  $\text{Fe}^{3+}$  най-вероятно ще бъде включен в местата на  $\text{Ti}^{4+}$ . Ще се получат различни температурни зависимости на диелектричните свойства и електропроводимостта в зависимост от типа и валентността на заместването в местата на  $\text{Ba}^{2+}$  или  $\text{Ti}^{4+}$  като донори или акцептори на електрони. Параелектричната кубична полиморфна модификация традиционно се стабилизира чрез заместване на част от  $\text{BaO}$  със  $\text{SrO}$  за образуване на стъклокерамика, съдържаща твърди разтвори на  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  [Rawlings et al., 2006].

Друго предизвикателство при синтеза на оксидна стъклокерамика чрез контролирана кристализация е едновременният растеж на  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , тъй като получените съставни материали проявяват мултифероични свойства. Те намират приложение в микроелектрониката като магнитни паметни или превключватели, и в сензорната технология поради потенциала им за миниатюризация [R.P. Maiti, S. Basu, S. Bhattacharya, D. Charkravorty, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 2254-2259]. Множество проучвания съобщават също за синтез на материали на основата на  $\text{BaTiO}_3$ , съдържащи 3d-преходни елементи, от боратни и боросиликатни стъкла.

Системата  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaO}/\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  позволява контролирана кристализация на  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{Fe}$ -съдържащ  $\text{BaTiO}_3$ . За нея е докладвано влиянието на състава на стъклото, особено на

съотношението  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ , върху получените кристални фази и микроструктурата]. Освен това е стопена серията от състави  $20,1 \text{ Na}_2\text{O}/3\text{Al}_2\text{O}_3/(23,1-z)\text{BaO}/z\text{SrO}/23 \text{ TiO}_2/7,6 \text{ B}_2\text{O}_3/17,4 \text{ SiO}_2/5,8 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  със  $z = 0,5, 1, 2$  и  $3 \text{ mol\% SrO}$  и е наблюдавана кристализация на  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  и Ва-фресноит [M. В. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 6955–6963]. Досега не е изследвано по-нататъшното заместване на ВаО със SrO и влиянието му върху фазовия състав, микроструктурата и диелектричните свойства на съответните материали. Също така не са изяснени основните структурни особености на вече получените стъкла и стъклокерамики, в които ВаО е частично заместен със SrO за концентрации на стронциевия оксид от 0,5 до 6 мол%.

## Експериментална част

### Синтез на стъкла и стъклокерамики. Термични свойства и плътност.

Синтезите са проведени в платинови тигли при температури от 1250 до 1400 °С, в суперканталова пещ. Количеството на шихтата е винаги 60 гр. След загряване със скорост 10 К/мин до избраната температура, при която има напълно стапяне на материала и задържане на тази висока температура за 1,5ч, стопилките са закалени на месингов блок. Следва прехвърляне след втвърдяване на повърхността в предварително загрят под температурата на стъклообразуване графитен калъп и отгриване за 10-15 мин в муфална пещ и след нейното изключване охлаждане със скоростта на пещта до стайна температура с цел намаляване на механичните напрежения. Използвани са следните прахообразни суровини (чисти и чисти за анализ):  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Въз основа на предходни изследвания по темата са подбрани състави в две многокомпонентни оксидни системи  $20,1\text{Na}_2\text{O}/(23,1-x)\text{BaO}/23\text{TiO}_2/9,8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $20,1\text{Na}_2\text{O}/(23,1-x)\text{BaO}/23\text{TiO}_2/7,6\text{B}_2\text{O}_3/17,4\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3/5,8\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $x = 0,5, 1, 2, 3, 6 \text{ mol\% SrO}$  с цел получаването на стъклокерамики с високо обемно съдържание и контролируеми размери на фазите бариев или бариево-стронциев титанат. Чрез заместването на част от ВаО със SrO се цели проследяване влиянието на стронциевия оксид върху структурата, фазовия състав и физичните свойства. Добавянето на желязо към съставите цели да се провери възможността за синтезирането на комбинация от диелектрични и магнитни кристали в един стъклокерамичен материал, което може

да доведе до мултифероични свойства и разширяване на областта на възможните приложения.

Синтезирани са стъкла от избраните състави с използване на класическа технология на смесване, хомогенизиране и стапяне при висока температура с последващо закаляване върху метална плоча. Всички проби са отгряти при 450 или 480°C за 10 мин с цел намаляване напрегнатостта на стъклата и повишаване механичната им стабилност с оглед последващата им обработка. Използвани са следните изходни суровини: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>. Съставите, съдържащи железен оксид, са стопени в платинови тигли, 60 гр шихта, 1ч на 1250°C в силитова пещ, а тези без желязо – отново в платинови тигли, 60 гр. шихта, суперканталова пещ – 1ч на 1400°C.

Стопени са стъкла от двете системи, в които от 0 до 3 мол% BaO са заместени със SrO и до момента получените продукти на синтеза са аморфни материали. Съставите на синтезираните стъкла са дадени в **Таблица 1**. В таблицата са дадени и характеристикните температури на стъклата, определени за двете системи . От предварителните изследвания по темата става ясно, че в така избраните състави може да кристализира фазата бариев титанат, като трябва да се има пред вид, че при по-дълги времена на термично третиране може да се получи и втора фаза – бариев фресноит.

**Таблица 1**

Изходно стъкло с 3 мол% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Диф. скан. калориметрия	T <sub>g</sub> =450°C	T <sub>c</sub> =650°C
	Дилатометрия	458°C	Томекв.=480°C
	Плътност, гр/см <sup>3</sup>	3,567±0,003	

SrO, мол %	Дилатометрия		Диф. скан. калориметрия			Плътност, г/см <sup>3</sup>
	T <sub>g</sub> , °C	Томекв., C	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>c</sub> , °C	T <sub>c1</sub> , °C	
0,5	-				576?	3,5669±0,0005
1	-				576?	3,5731±0,0008
2						3,5624±0,0006

**Таблица 1.1.** Състави и температури на стъклообразуване, T<sub>g</sub> и на омекване на стъклата, получени чрез вариране на отношението BaO/SrO

Изходно стъкло с 3 мол% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и 5,8 мол% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Диф. скан. калориметрия	T <sub>g</sub> -450°C	T <sub>c</sub> =560°C
	Плътност, гр/см <sup>3</sup>	3,641±0,001	

SrO, мол %	Дилатометрия		T <sub>g</sub> , °C	T <sub>c</sub> , °C	Плътност, г/см <sup>3</sup>
	T <sub>g</sub> , °C	Томекв, °C			
0,5	-				3,612±0,003
1					3,622±0,002
2					3,649±0,001

**Таблица 1.2.** Състави и температури на стъклообразуване, T<sub>g</sub> и на кристализация, T<sub>c</sub> на стъклата,



получени чрез вариране на отношението BaO/SrO

Система	Мол % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Мол % SrO	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>c</sub> , °C
Na <sub>2</sub> O/BaO/SrO/TiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	0	450	650
	3	3	451	569, 621, 633
	3	6	452	571, 630, 607
	3	9	454	589

**Таблица 1.3** Състави и температури на стъклообразуване, T<sub>g</sub> и на кристализация, T<sub>c</sub> на стъклата, получени чрез вариране на отношението Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO/SrO в системата (23.1-x)Na<sub>2</sub>O/(23.1-y)BaO/ySrO/23TiO<sub>2</sub>/9.8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/21SiO<sub>2</sub>/xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Система	Мол % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Мол% SrO	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>c</sub> , °C
Na <sub>2</sub> O/BaO/SrO/TiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	420	550
	3	0	450	560
	0	6	Неопред.	Неопред.
	0	9	Неопред.	Неопред.
	3	3	435	580
	3	6	407	-
	3	9	407	-

**Таблица 1.4.** Състави и температури на стъклообразуване, T<sub>g</sub> и на кристализация, T<sub>c</sub> на стъклата, получени чрез вариране на отношението Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO/SrO в системата (23.1-x)Na<sub>2</sub>O/(23.1-y)BaO/ySrO/23TiO<sub>2</sub>/7.6B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/17.4SiO<sub>2</sub>/xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5.8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

С цел проучване възможностите за получаването на стъклокерамични материали, съдържащи бариево-стронциев титанат, пробите от всички синтезирани състави в Табл.1 са подложени на термично третиране при температури, отговарящи или близки до температурата на максимума на кристализационния пик, отчетен от диференциалния термичен анализ.

За всички стъкла не са наблюдавани съществени загуби на тегло и затова не са дадени термогравиметричните криви.

Синтезираните състави и някои техни термофизични характеристики са представени в Таблице 1.5 и 1.6

Исходно стъкло с 3 мол% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Диф. скан. калориметрия	T <sub>g</sub> =450°C	T <sub>c</sub> =650°C
	Дилатометрия	458°C	Томекв.=480°C
	Плътност, гр/см <sup>3</sup>	3,567±0,003	

SrO, мол %	Дилатометрия		Диф. скан. калориметрия			Плътност, г/см <sup>3</sup>
	Tg, °C	Томекв., °C	Tg, °C	Tc, °C	Tc1, °C	
3	464		451	569	621, 633	3,5371±0,0006
6	461		452	571	630, 607	3,501±0,001
9	454		454	589	-	3,4590±0,0007

**Таблица 1.5.** Състав и термофизични характеристики на получените материали в несъдържащата желязо система

Исходно стъкло с 3 мол% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и 5,8 мол % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Диф. скан. калориметрия	Tg=450°C	Tc=560°C
	Плътност, гр/см <sup>3</sup>	3,641±0,001	

SrO, мол %	Дилатометрия		Tg, °C	Tc, °C	Плътност, г/см <sup>3</sup>
	Tg, °C	Томекв., °C			
3	-		435	580	3.529±0.003
6			407	-	3.499±0.002
9			407	-	3.475±0.003

**Таблица 1.6.** Състав и термофизични характеристики на получените материали в съдържащата желязо система

## Ренгенофазов и структурен анализ

Структурният и фазов анализ се базира на дифракцията на рентгеновите лъчи във веществата. С негова помощ се определят качествено и количествено фазовия състав, размерите и структурата на кристалите, разграничат се аморфни и стъклокристални материали.

Установена е аморфността на синтезираните стъкла и фазовия състав на получените след термичното третиране стъклокерамики от системите Na<sub>2</sub>O/BaO/TiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O/BaO/TiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавка от 0,5, 1, 2 и 3 мол% SrO. Определени са параметрите на кристалните решетки, средния размер на получените кристали и обемната фракция на кристалните фази. Построени са кинетични криви на базата на тези параметри и е установено, че след около 7 часа термично третиране при температура, отговаряща на максимума на пика на кристализация, се получава насищане на средния размер на кристалитите, но образуваните от тях кристали продължават да нарастват.

Като следваща задача от изпълнението на поставените пред дисертацията цели е иницирано изследване на фазовия състав на пробите, съдържащи различни концентрации на stronциев оксид, желязо и 3 мол% алуминиев оксид, тъй като се предполага, че

наличето на желязо може да доведе до магнитни свойства и оттам, до разширяване кръга от възможни приложения. Снети са рентгенограмите на стъклокерамики от двете стронций-заместени системи.

В образците със състави с 0,5 мол% SrO и 1 мол% SrO, съдържащи желязо, подложени на термично третиране, се установява кристализация на бариерен титанат съгласно # 01-074-1962 (BaTiO<sub>3</sub>, пространствена група Pm-3m (221) кубична сингония) Съответствието на експерименталните пикове с еталона е сравнително добро, но на рентгенограмите се забелязва известно отместване (към по-големи стойности на  $2\Theta$ ) на пиковете. По-добре забележимо е отместването при по-големи стойности на  $2\Theta$  при сравнение с еталона, като то се проявява в различна степен за различните образци. Това принципно е очакван ефект и би могло да се дължи на промяна (намаляване) на параметрите на елементарните клетки на получените бариеротитанатни фази в образците, поради заместването на Ba<sup>2+</sup> със по-малкия по-размер Sr<sup>2+</sup>. Друга особеност на кристализацията на образците е получаването на фази с малък (нано-) размер на кристалитите. За това свидетелстват широките дифракционни пикове. По формулата на Шерер на базата на полуширината на основния пик (110) е определен размерът на кристалитите в образците. Определените стойности са в диапазона 8-11 nm. В образците, подложени на по-кратка термообработка (3 ч.), не се установява кристализация на допълнителни фази. От друга страна, на рентгенограмите на образците, нагрявани в течение на 24 ч., се забелязват допълнителни пикове с малък интензитет при стойности на  $d$  около 4.24, 3.12, 2.60, 2.19. Те са свързани с начало на кристализация на допълнителна кристална фаза/фази при по-продължително нагряване.

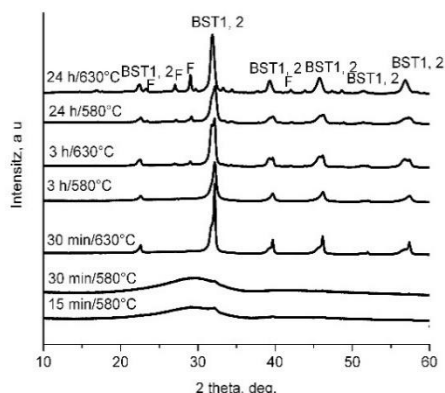
Рентгеновите спектри на образците от серия 2Sr3AlF са подобни на тези на сериите 0.5Sr3AlF и 1Sr3AlF. Основната фаза, която кристализира съответства по положението на дифракционните си пикове на (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>. На повечето фигури е показано съответствието с # **01-070-3628** (Ba<sub>0.592</sub>Sr<sub>0.408</sub>)TiO<sub>3</sub>, Pm-3m (221) кубичен. От друга страна трябва да се има предвид, че в # **00-044-0093** за тетрагоналната модификация P4mm (99) на Ba<sub>0.77</sub>Sr<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub> спараметри  $a=3.977100 \text{ \AA}$   $c=3.988300 \text{ \AA}$  разцепването на пиковете е практически незабележимо при широки пикове, каквито са характерни за експерименталните рентгенограми.

В образците със състав 2Sr3AlF се установява кристализация след кратко термично третиране при 550°C за 30 мин. и съответно при 580°C за 15 мин., въпреки че на рентгенограмите на тези образци се забелязва и аморфно хало, което се дължи на присъствието на аморфна фаза. След нагряване на изходното стъкло при 550°C за 15 мин. образецът е все още рентгеноаморфен. С

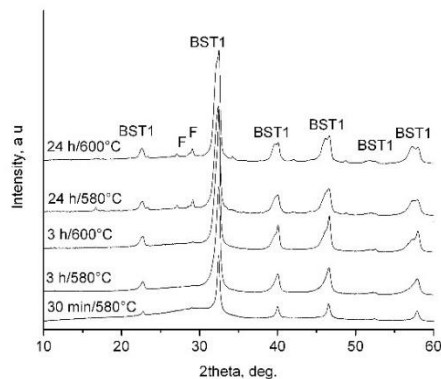
увеличаване на продължителността на нагряване на образците степента им на кристализация нараства. В получените стъклокерамични образци доминира бариено титанатната фаза с перовскитова структура, но почти във всички образци има съпътстваща кристална фаза, с дифракционен пик около  $2\theta=2\Theta$ .

Установена е аморфността/стъклокристалността на синтезираните материали и фазовия състав на получените след термичното третиране стъклокерамики от системите  $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-y)\text{BaO}/y\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-y)\text{BaO}/y\text{SrO}/23\text{TiO}_2/7.6\text{B}_2\text{O}_3/17.4\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3/5.8\text{Fe}_2\text{O}_3$  за концентрации на стронциев оксид  $\geq 3$  мол %. Стъклата от системата без желязо не съдържат кристали на повърхността си след закаляване на стопилките докато съставите с железен оксид се характеризират с повърхностна кристализация за пробата с 3 мол% и кристализация в обем и на повърхността за закалените проби с 6 и 9 мол% SrO. Определени са параметрите на кристалните решетки, средния размер на получените кристали и обемната фракция на кристалните фази. Използвани са рентгенови дифрактометри Rigaku Mini, Philips PW1050 и PANalytical Empyrean.

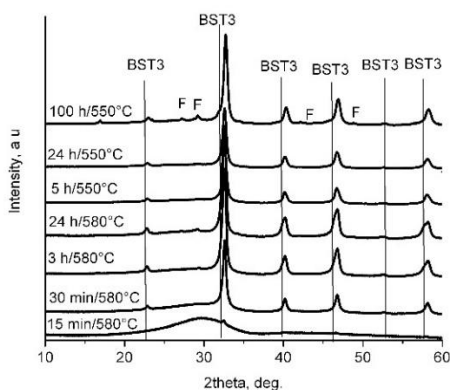
Пробите от системата  $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-y)\text{BaO}/y\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$  се характеризират с относително “богат” фазов състав, както може да се види от РФА данните за стъклокерамиките, получени от стъклото при две различни температури и различни времена на термично третиране – фазите, които се идентифицират са: BST1 -  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  (JCPDS 96-151-2126), BST2 -  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  (JCPDS 96-151-2124), BST3-  $\text{Ba}_{0.256}\text{Sr}_{0.744}\text{TiO}_3$  (JCPDS 96-152-1268) и F –  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (JCPDS 96-100-7235) и са показани на Фиг. 4, 5 и 6.



**Фигура. 4.** Рентгенограми на стъклокерамики с 3 мол% SrO - кристализация на кубичен  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  и бариев фресноит,  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  след термично третиране при различни температури и за различни интервали от време.

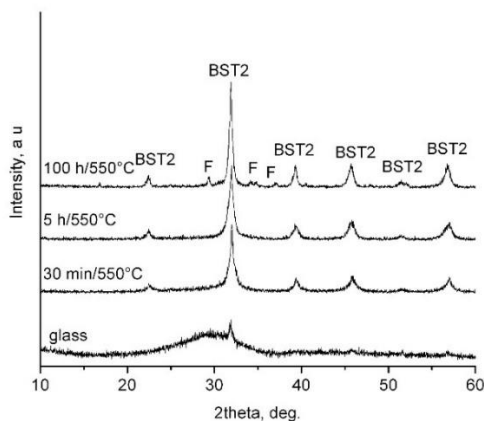


**Фигура.5.** Рентгенограми на стъклокерамики със 6 мол% SrO, получени след термично третиране при различни температури и за различни времена – образуване на кубичен  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  и бариев фресноит,  $Ba_2TiSi_2O_8$ .



**Фигура.6.** Рентгенограми на стъклокерамики с 9 мол% SrO получени след термично третиране при  $690\text{ }^\circ\text{C}$  за различни времена – растеж на кубичен  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , и бариев фресноит,  $Ba_2TiSi_2O_8$ .

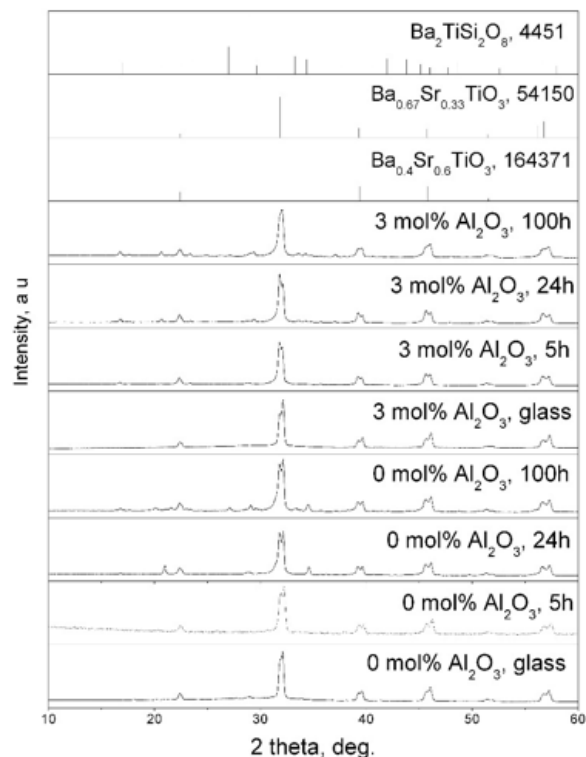
Аналогични резултати се получават от РФА за фазовия състав на пробите от системата  $Na_2O/Al_2O_3/BaO/SrO/TiO_2/B_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3$ , варирайки отношението на натриев и алуминиев оксид. Затова усилията бяха концентрирани върху анализа на фазовия състав, структурата и свойствата основно на пробите с 3 мол%  $Al_2O_3$ . На Фиг 7 са показани рентгенограмите на стъклокерамични проби със състав  $20.1Na_2O/3Al_2O_3/(23.1-y)BaO/ySrO/23TiO_2/7.6B_2O_3/17.4SiO_2/5.8Fe_2O_3$ , третираны за различни времена при  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Регистрират се ясно изразени пикове на кубичния бариев титант,  $BaTiO_3$  (JCPDS 96-591-0150, пространствена група  $Pm-3m$ ) и на BST2 –  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ , описан по-горе. В допълнение, се регистрира индикация за наличието на нискоинтензивни пикове на тетрагоналния бариев фресноит, F –  $Ba_2TiSi_2O_8$ , които се появяват за пробата, третирана термично за 100ч.



**Фигура. 7.** Рентгенограми на проби със състав  $20.1\text{Na}_2\text{O}/3\text{Al}_2\text{O}_3/20.1\text{BaO}/3\text{SrO}/23\text{TiO}_2/7.6\text{B}_2\text{O}_3/17.4\text{SiO}_2/5.8\text{Fe}_2\text{O}_3$  и различна термична история.

В зависимост от времето на термично третиране при  $550\text{ °C}$  за системата с железен оксид и 3 мол% стронциев оксид, въз основа на рентгенодифракционните данни се установява увеличаване на количеството на кристализирания бариено-стронциев титанат. Същевременно параметрите на решетката му закономерно намаляват, което е свързано с промяна в състава на твърдия разтвор – вероятно обоготвяване на баррий. Средните размерите на кристалитите, определени въз основа на рентгенодифракционните данни, след третиране при  $550\text{ °C}$  за 30 мин., 5 и 100 ч. са съответно 13, 12 и 20 nm.

За пробите, съдържащи 6 мол% стронциев оксид, също са записани рентгенограми – за 0 и 3 мол% алуминиев оксид в състава и за същите проби са направени нискотемпературни електрични измервания. Рентгенограмата на тези проби е показана на Фиг. 8 и от нея се вижда, че в стъклокерамиките се образуват две фази, базирани на твърдия разтвор  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  – кубичен  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$  (пространствена група Pm-3m, ICSD код 164371,  $a = 3.965\text{ Å}$ ) и тетрагонален  $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$  (пространствена група P4mm, ICSD код 54150,  $a = b = 3.9724\text{ Å}$ ,  $c = 3.9703\text{ Å}$ ) със съотношение  $a/c$ , близко до 1.



**Фигура. 8.** Рентгенограми на пробите с 0 и 3 мол %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – кристализация на кубичен и тетрагонален  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  и при по-дълги времена на термично третиране при  $550^\circ\text{C}$ , също на бариев фресноит,  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ .

## Електронна микроскопия, комбинирана с енергийно дисперсивен анализ и дифракция на обратно разсеяни електрони

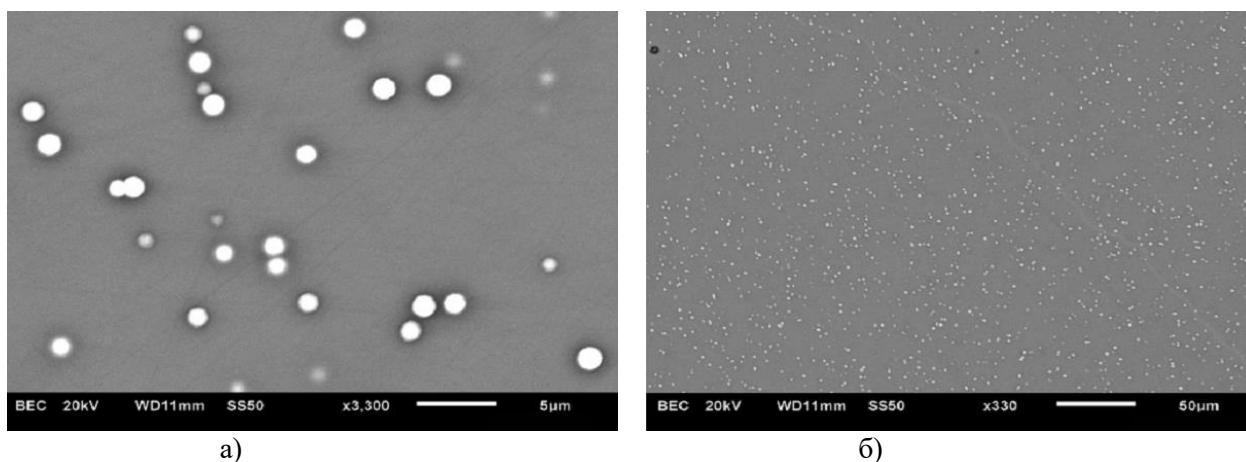
Нееластичното разсейване е резултат от нееластично взаимодействие със свързаните електрони и ядрата на атомите което протича със загуба на енергия при незначително изменение на траекторията на движение. Продукти на нееластичното разсейване са редица вторични лъчения: вторични електрони, рентгеново лъчение, Оже-електрони, катодна луминесценция.

В настоящите изследвания бяха използвани електронни микроскопи JSM-7001F, JEOL Ltd., Japan, Jeol JSM 7600FSEM с X-Max  $50\text{ mm}^2$  EDXS детектор (Oxford Instruments) и Nordlis Max EBSD-камера. Изследванията по метода на дифракция на обратно разсеяни електрони (EBSD) бяха осъществени след полиране на образците и покриването им с тънък слой от Au/Pd (80/20) сплав. EBSD изследванията бяха проведени при ускоряващо напрежение  $15\text{ kV}$  и ток до около  $3\text{ nA}$ . Елементният (EDXS) и EBSD анализи са осъществени с помощта на Oxford Instruments софтуер Aztec 3.1, комбиниран с Channel 5 софтуер.

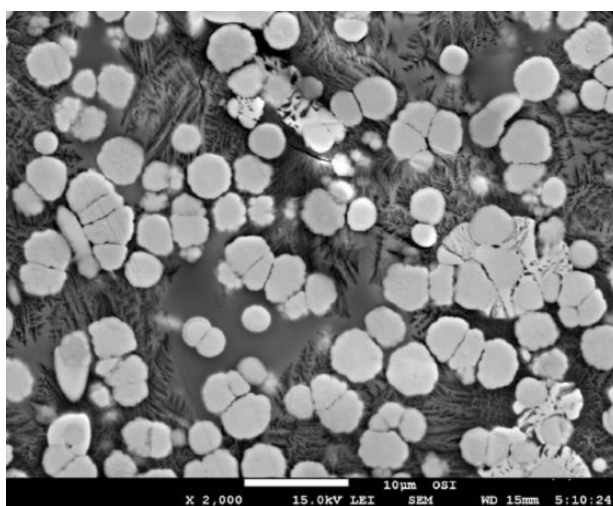
Направените електронно-микроскопски изследвания и енергийно-дисперсивен елементен

анализ (от СЕМ) на пробите със стронциев оксид дадоха възможност да се определят средните размери на кристалите на база на микроскопските изображения и техния състав. Установено е, че средният размер на кристалите в стъклокерамиките нараства с увеличаване времето и температурата на термично третиране.

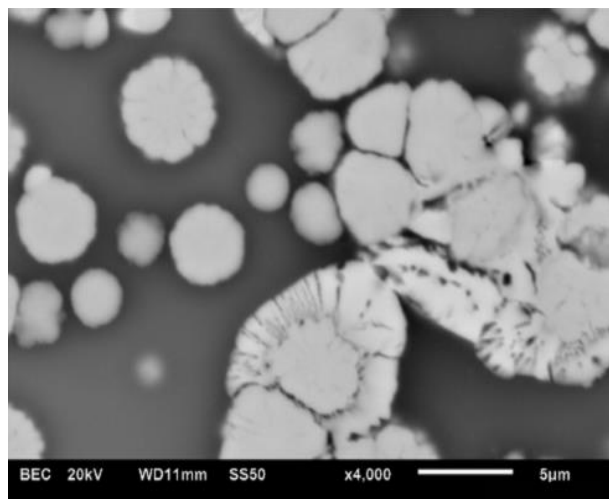
На следващите фигури 9 а) и б) са показани СЕМ изображения на проби без желязо и с 0,5 мол% SrO. Констатира се, че светлите области съдържат барий, титан и стронций, и че с нарастване на времето и на температурата на термично третиране нараства средният размер на получените кристали на стронциево-замесен бариев титанат.



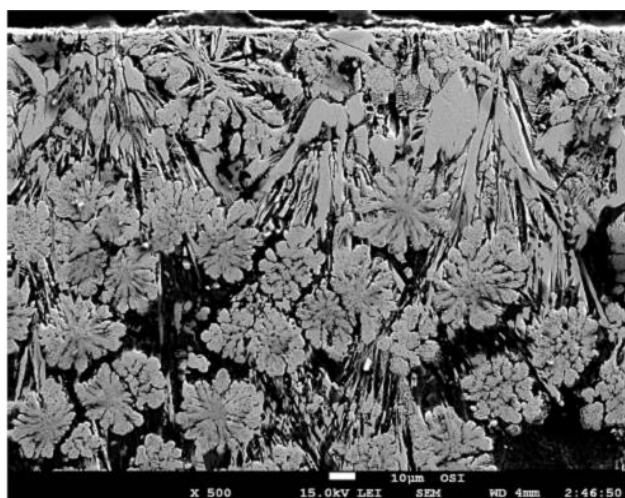
**Фигура.9.** СЕМ изображение в обратно разсеяни електрони на полираната и покрита с въглерод повърхност на проба със състав  $20.1\text{Na}_2\text{O}/22.6\text{BaO}/0.5\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$  третирана термично за 3ч при  $550^\circ\text{C}$







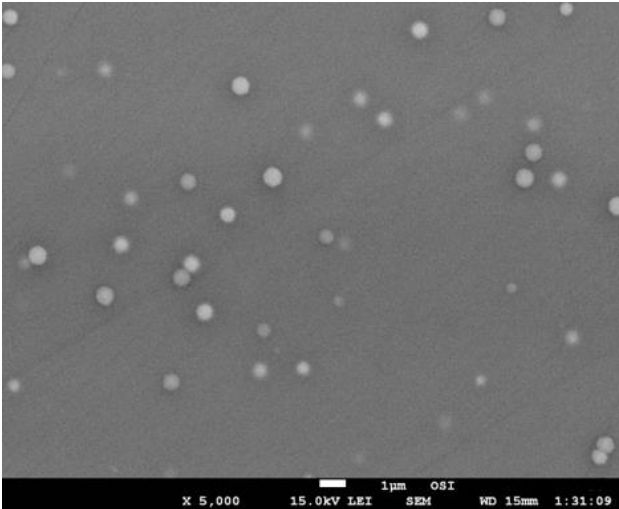
б) 24ч на 580° C



в) 24ч на 650° C

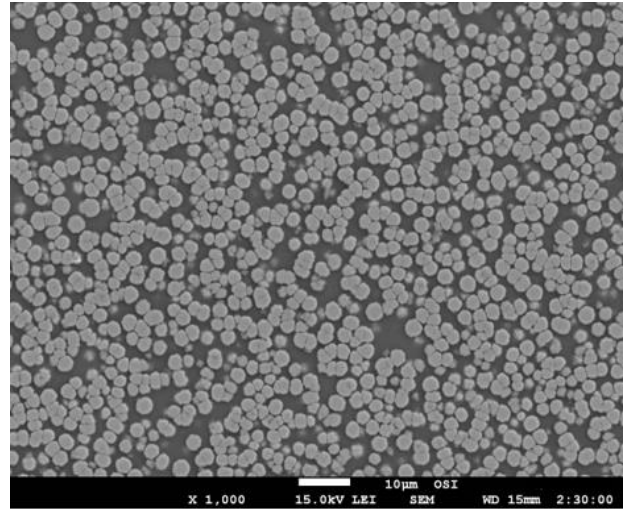
**Фигура.20.** СЕМ изображение в обратно разсеяни електрони на полираната и покрита с въглерод повърхност на проба със състав  $20.1\text{Na}_2\text{O}/22.6\text{BaO}/0.5\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$  третирана термично за 24 ч на различни температури.

Направеният С\ЕМ анализ на стъклата и избрани стъклокерамики от системата  $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{SrO}/\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  потвърждава хипотезата за фазово разслояване и последваща кристализация на бариево-стронциев титанат в сферолитните по-светли области, както може да се види на Фиг.10 - 18 за пробите с 3, 6 и 9 мол % SrO.



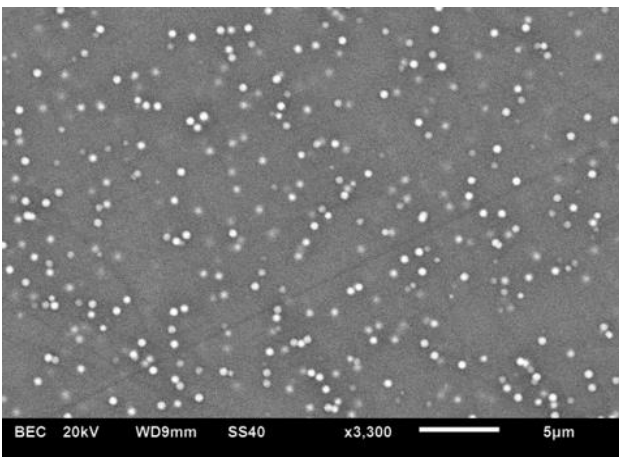
**Фигура. 10.**

СЕМ изображение на проба с 3 мол% SrO, третирана за 1 ч на 550 °С.



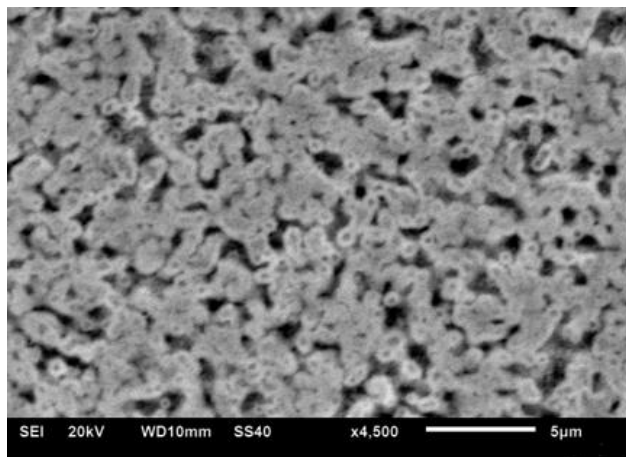
**Фигура. 11.**

СЕМ изображение на проба с 3 мол% SrO, третирана за 2 ч на 550 °С.



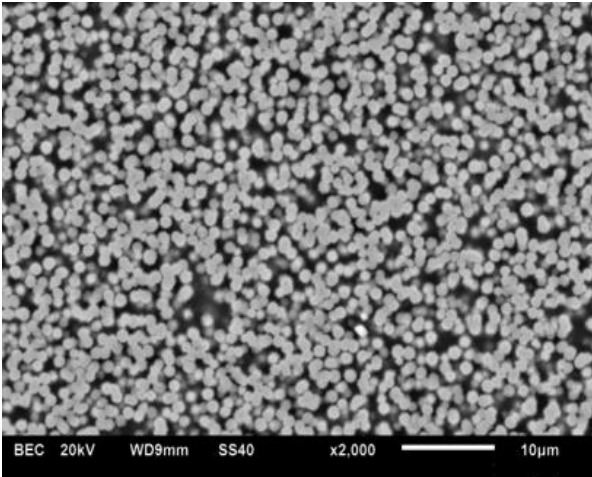
**Фигура.12.**

СЕМ изображение в режим на обратно разсеяни електрони на проба с 6 мол% SrO, третирана за 15 мин на 580 °С.



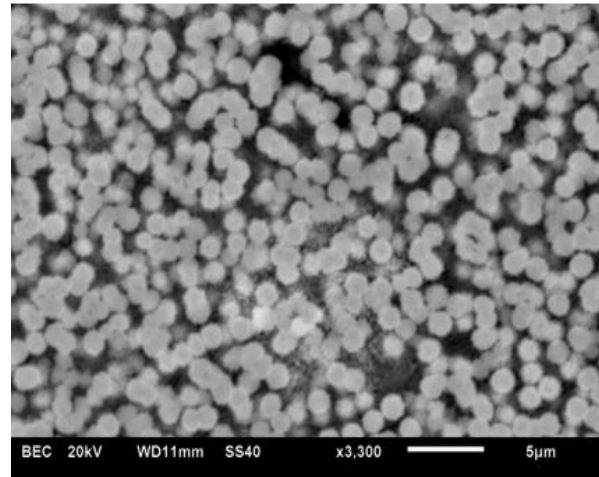
**Фигура.13.**

СЕМ изображение в режим на обратно разсеяни електрони на проба с 6 мол% SrO, третирана за 30 мин на 580 °С.



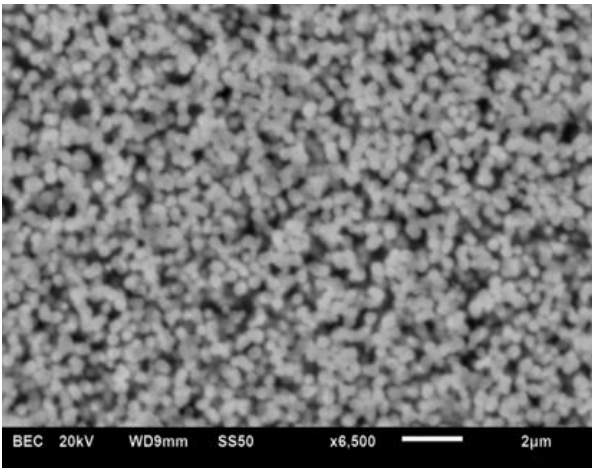
**Фигура.14.**

СЕМ изображение в режим на обратно разсеяни електрони на проба с 6 мол% SrO, третирана за 3 ч на 580 °С.



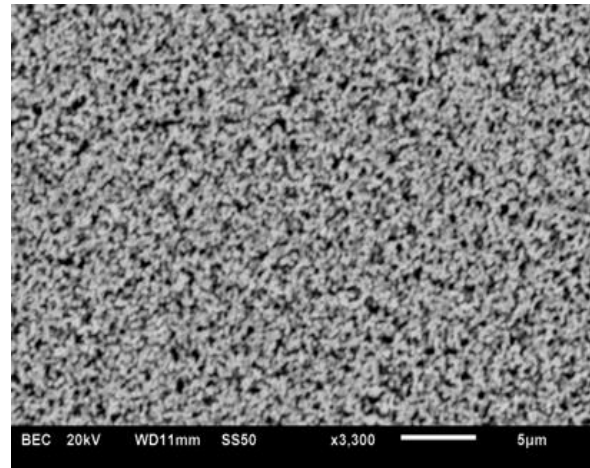
**Фигура.15.**

СЕМ изображение в режим на обратно разсеяни електрони на проба с 6 мол% SrO, третирана за 24 ч на 580 °С.



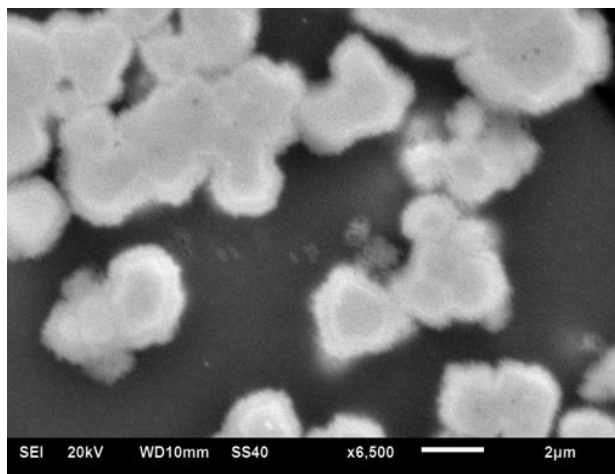
**Фигура 16.**

СЕМ изображение в режим на обратно разсеяни електрони на проба с 9 мол% SrO, третирана за 5ч на 550 °С.



**Фигура 17.**

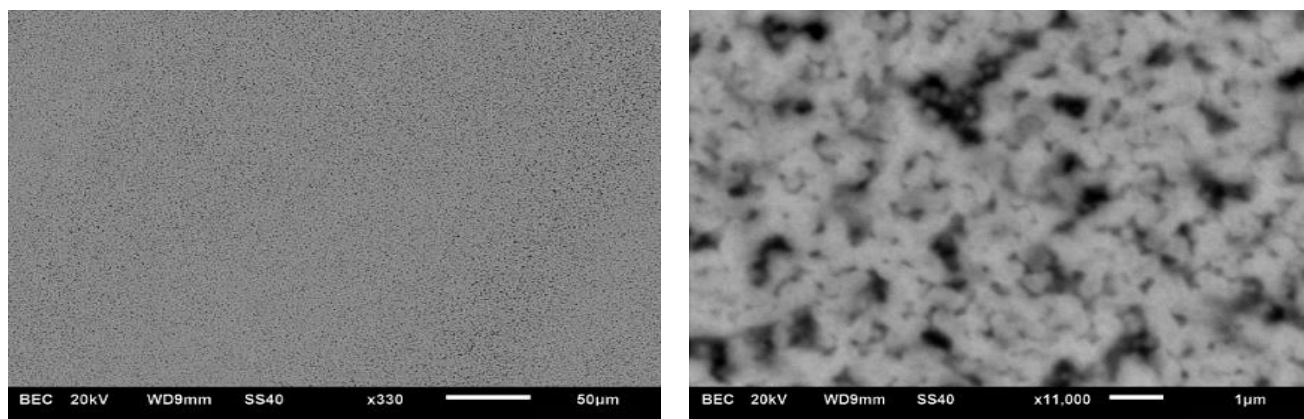
СЕМ изображение в режим на обратно разсеяни електрони на проба с 9 мол% SrO, третирана за 24 ч на 550 °С.



**Фигура.18.** СЕМ изображение в режим на вторични електрони на проба с 9 мол% SrO, третирана за 100 ч на 550 °С.

В системата с железен оксид  $20,1\text{Na}_2\text{O}/(23,1-y)\text{BaO}/y\text{SrO}/23\text{TiO}_2/7,6\text{B}_2\text{O}_3/17,4\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3/5,8\text{Fe}_2\text{O}_3$  получените кристали са като правило по-малки от тези в системата без желязо както може да се види на СЕМ изображения на следващите фигури.

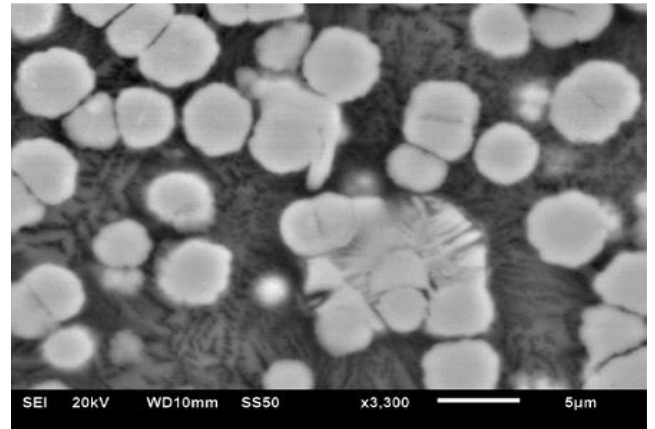
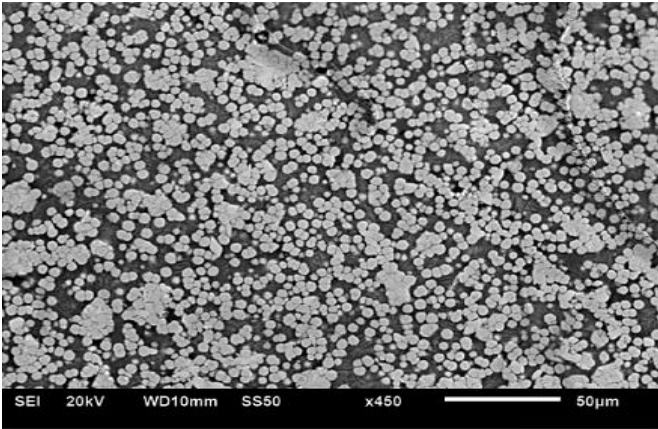
На част от синтезираните проби с желязо и изомоларно заместване на бариев оксид със стронциев оксид също е направен СЕМ анализ и част от резултатите могат да се видят на Фигура 19-21



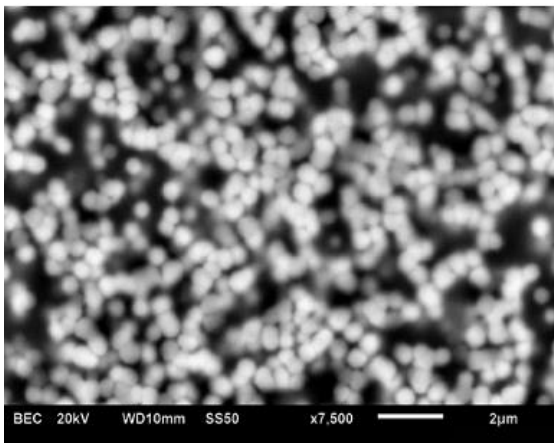
**Фигура.19.** СЕМ изображение на обратно разсеяни електрони на полираната и покрита с въглерод повърхност на проба със състав 20.



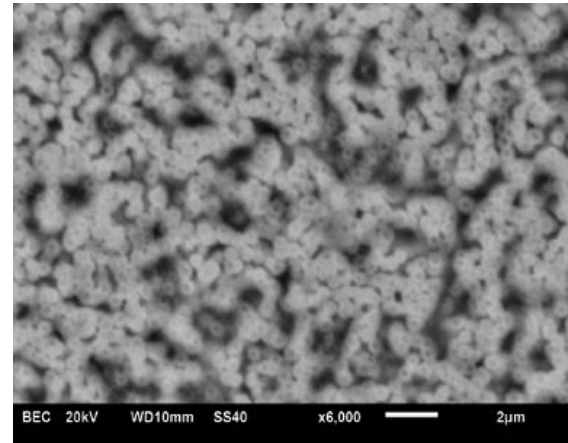
третирана термично за 3ч при 550°С



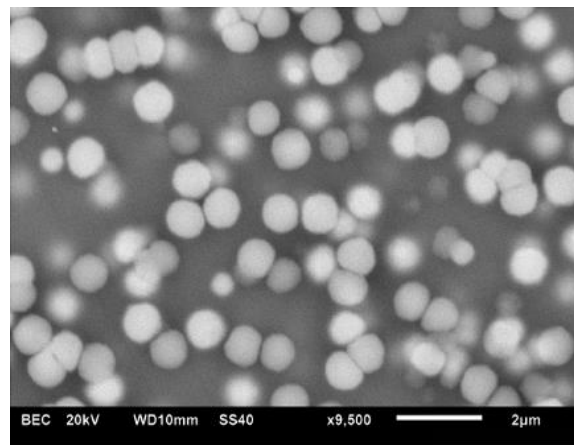
**Фигура.20.** СЕМ изображение на обратно разсеяни електрони на полираната и покрита с въглерод повърхност на проба със състав  $20.1\text{Na}_2\text{O}/22.6\text{BaO}/0.5\text{SrO}/23\text{TiO}_2/7.6\text{B}_2\text{O}_3/17.4\text{SiO}_2/5.8\text{Fe}_2\text{O}_3/3\text{Al}_2\text{O}_3$  третирана термично за **24ч при 550°C**



а)



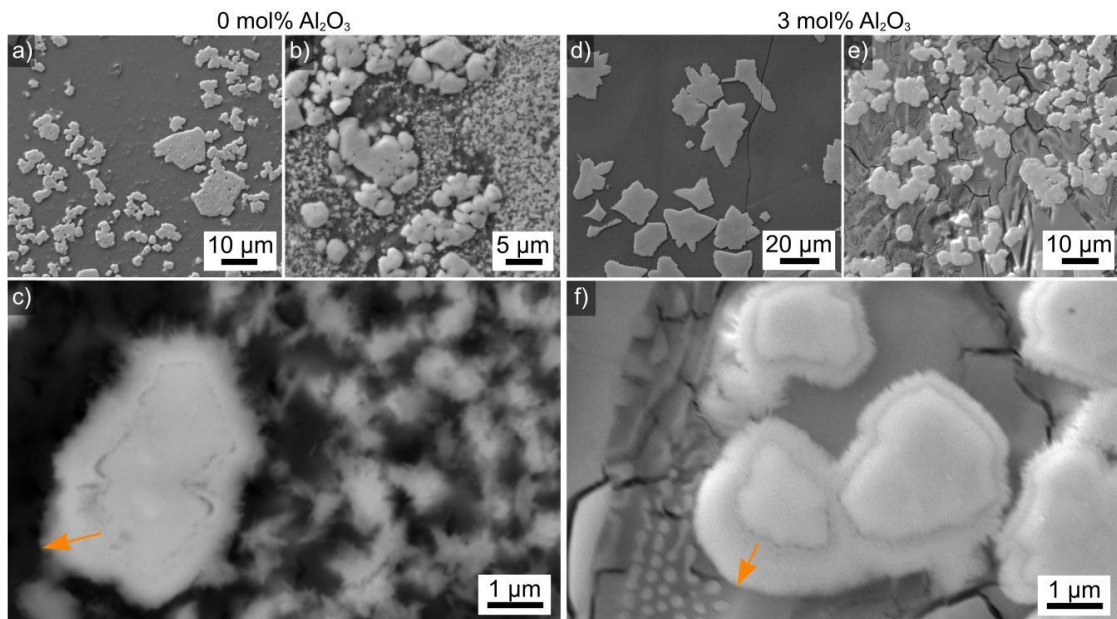
б)



в)

**Фигура.21.** СЕМ изображение на обратно разсеяни електрони на полираната и покрита с въглерод повърхност на проба със състав  $20.1\text{Na}_2\text{O}/22.6\text{BaO}/0.5\text{SrO}/23\text{TiO}_2/7.6\text{B}_2\text{O}_3/17.4\text{SiO}_2/5.8\text{Fe}_2\text{O}_3/3\text{Al}_2\text{O}_3$  третирана термично за а) 15 мин. б) 30 мин. и в) **24ч при 580°C**

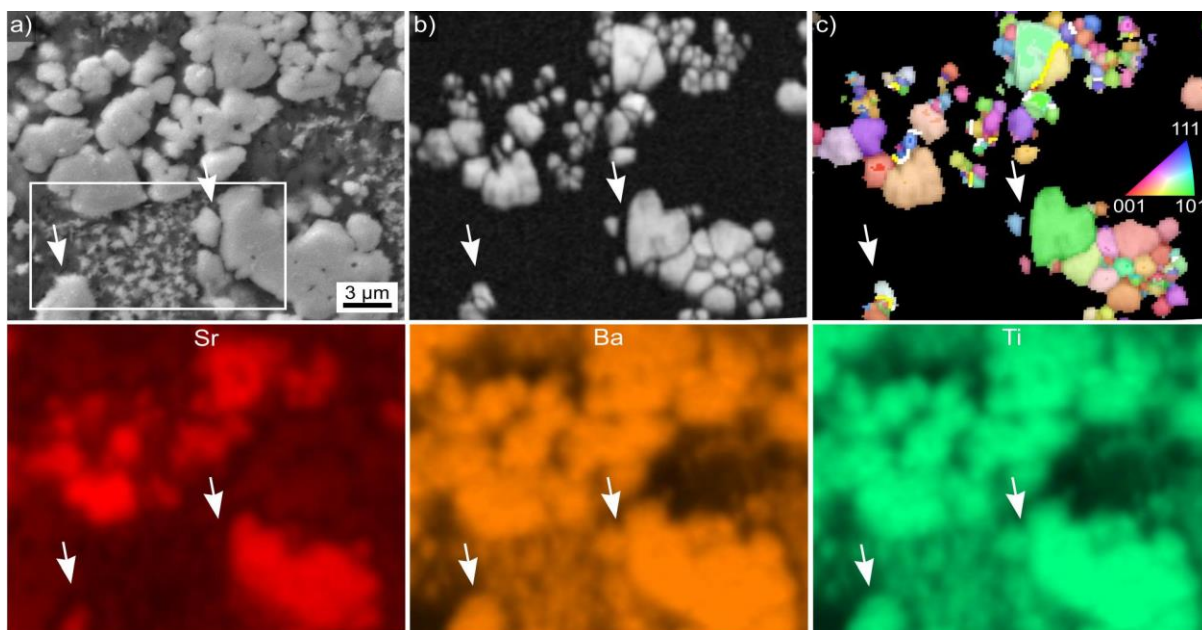
За ЕМ изследвания на пробите с  $\geq 3$  мол: SrO са използвани електронен микроскоп СЕМ (JSM-7001F, JEOL Ltd., Japan 7600FSEM с X-Max 50 mm<sup>2</sup> EDXS детектор (Oxford Instruments) и Nordis Max EBSD-камера. Изследванията по метода на дифракция на обратно разсеяни електрони (EBSD) са направени след като пробите са полирани и покрити с тънък слой Au/Pd (80/20) сплав. EBSD скановите са проведени с използване на ускоряващо напрежение 15 kV и ток до около 3 nA. Елементният (EDXS) и EBSD сканове са заснети с използване на Oxford Instruments софтуер Aztec 3.1, комбиниран с Channel 5 софтуер.



**Фигура.22.** СЕМ микрофотография на напречното сечение на а) излятото стъкло и б, с) термично третирано за 100 ч на 550 °С. d) излято стъкло и е, f) термично третирано 24 ч на 550 °С за желязо-съдържащи проби с 0 и 3 мол% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 6 мол% SrO.

Проби с 0 и 3 мол% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 6 мол% SrO са анализирани със СЕМ, енергийно-дисперсивен анализ (EDX) и дифракция на обратно разсеяни електрони (EBSD). Не е установена ориентирана повърхностна кристализация или присъствие на текстура. На Фиг. 22 е показана микроструктурата на получените образци. След закаляване на стопилката върху меден блок, се наблюдава възникването на сравнително големи кристали с формата на полигон и размер, надвишаващ 10 μm в диаметър, разположени в тъмната аморфна матрица – Фиг. 22 а) и d). Въз основа на данните от РФА, светлите структури на микрофотографиите отговарят на (Ba/Sr)TiO<sub>3</sub> докато тъмната матрица е остатъчното стъкло. Термичното третиране на тези материали за Фиг. 22b) 100 ч или 22e) за 24 ч води до възникването на по-малки светли структури между полигоналните кристали. По-близък и детайлен поглед върху тези структури, показан на Фиг. 22c) и 22f), показва, че първичните големи

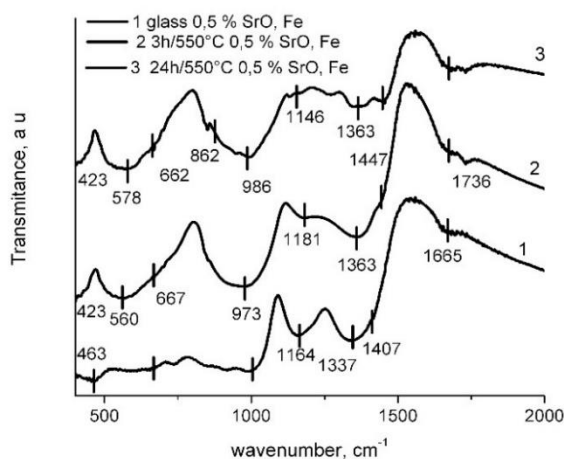
полигонални кристали са заобиколени от пръстен (оранжеви стрелки) от много фини и хаотично ориентирани игровидни кристали. Допълнително се наблюдава възникването на малки светли структури в аморфната матрица. Подножието на областта, показана на Фиг. 22с), е анализирано с EDX и EBSD, за да се изясни разпределението на елементите от състава на стъклото и ориентацията на кристалите в тези структури. Фиг. 23а показва СЕМ-микрофотография на тази област докато на Фиг. 23б е представена цветна карта на EBSD скана, направен на тази област. Картата на инверсните полярни фигури (IPF), получена при скана, показва, че се съдържат само точки, индексирани като  $\text{BaTiO}_3$  както се вижда на Фиг. 23с и това свидетелства, че големите кристали демонстрират сравнително хомогенна ориентация на отделните домени, а границите между зърната са показани в жълто или бяло и свидетелстват за кристалографско двойникуване. Почти всички EBSD-спектри са индексирани като  $\text{BaTiO}_3$  и само отделни точки са индексирани като Ва-фресноит. Поради тази причина индексирването на бариев фресноит с EBSD не е достоверно и не е взето пред вид. EDXS картите на елементите от състава: Sr, Ba и Ti за изследвания участък са представени на Фиг.23. Участъците, означени със стрелки на фигурата са дадени в детайли на Фиг. 23а. Областите между стрелките и светлите участъци на Фиг. 23а - с показват, че светлите пръстени не дават EBSD-спектри около първичните кристали, които позволяват снемането на EBSD-спектри, индексирани като кубичен  $\text{BaTiO}_3$ . Тези пръстени са обеднени на Sr, който е концентрират в първичните кристали, докато Ba и Ti се регистрират в на практика еднакви количества както в светлите пръстени, така и в кристалите. Първоначалната кристализация на обогатени на Sr кристали, както свидетелстват СЕМ-EDXS анализите, може да бъде обяснена с различната дифузионна способност на  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  йони в изследваните проби. Често може да се предположи, че размерният ефект може да е по-важен от ефекта на силата на връзката в една по-силно деполимеризирана аморфна мрежа и в зависимост от състава на стъклото и структурата, по-големите йони би следвало да дифундират по-бавно. Областите от изследваната проба, които не са обогатени на Sr, Ba и Ti, са обогатени на Si, Fe и Na и формират една по-стабилна остатъчна стъклена фаза, която съдържа в себе си по-малко кристали.



**Фигура.23.** а) СЕМ изображение, показващо подножието на областта от Фиг. 22с, б) контрастна карта на ивиците и с) IPF карта на EBSD скана, направен за тази област. EDXS-елементните карти са представени отдолу за Sr, Ba и Ti.

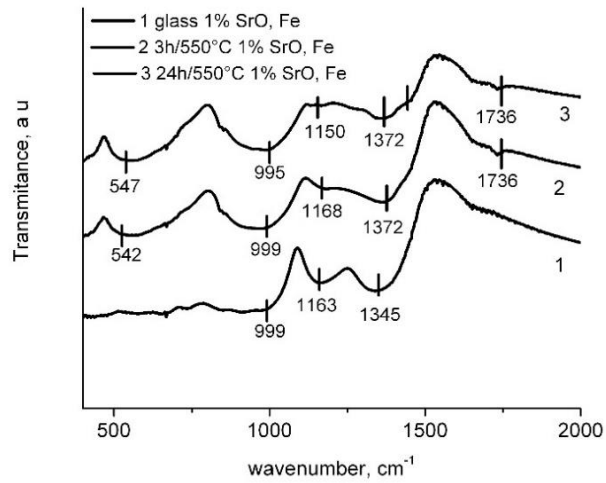
## Инфрачервена (ИЧ) спектроскопия

На избрани проби от системата  $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-x)\text{BaO}/x\text{SrO}/23\text{TiO}_2/7.6\text{B}_2\text{O}_3/17.4\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3/5.8\text{Fe}_2\text{O}_3$  бяха направени структурни анализи по метода на ИЧ спектроскопията с използване на FTIR спектрофотометър VARIAN 600 на прахообразни проби, пресовани в таблетки с KBr в интервала от вълнови числа  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Част от снетите ИЧ-спектри за стъклата и стъклокерамиките с до 3 мол% SrO са показани на Фиг. 24-26.

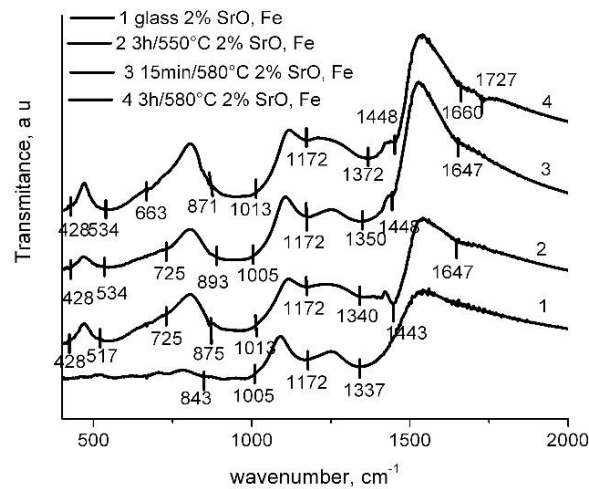


**Фигура.24.** ИЧ спектри на стъклото и избрани стъклокерамики с 0,5 мол% стронциев оксид.



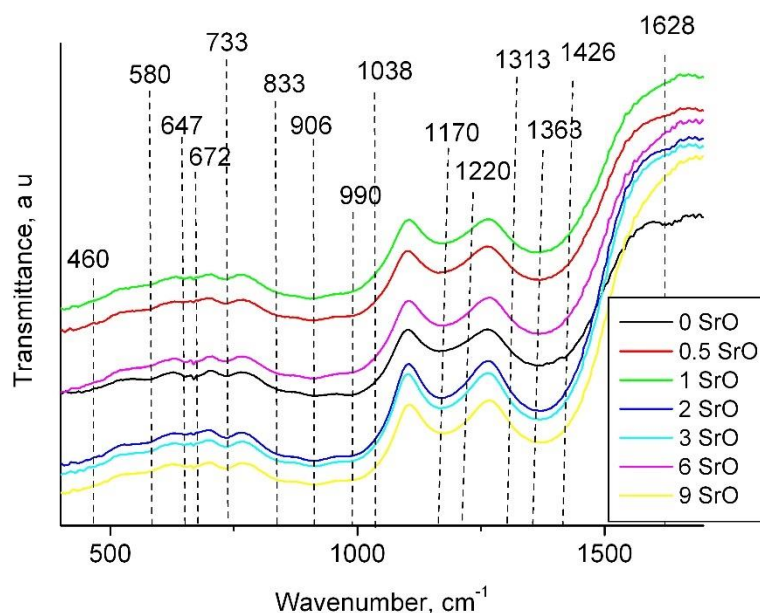


**Фигура.25.** ИЧ спектри на стъклото и избрани стъклокерамики с 1 мол% стронциев оксид.



**Фигура.26.** ИЧ спектри на стъклото и избрани стъклокерамики с 2 мол% стронциев оксид.

На стъклата без железен оксид също бяха направени изследвания на структурата по метода на ИЧ спектроскопия и резултатите са показани на Фиг.27



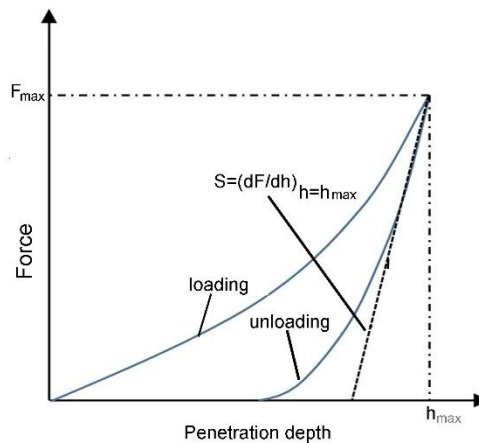
**Фигура. 27.** ИЧ спектри на стъклата от системата  $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-x)\text{BaO}/x\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$

На горната Фиг. 27. са отбелязани позициите на основните ивици, които могат да бъдат рзличени в иначе сложния ИЧ спектър на изследваното стокла. Вижда се, че спектрите на стъклото без стронциев оксид в състава и на стъклата с добавен стронциев оксид не се различават съществено по вид и не може да се говори за видимо отместване на максичучите на ивиците по оста на вълновото число. От друга страна, може да се каже, че за базовото стъкло и за стъклата с до 2 мол% стронциев оксид ивиците в ИЧ спектрите са по-широки, докато за концентрации на стронциевия оксид от 2 и повече мол % се наблюдава стесняване на спектролните ивици и повишаване на интензитета им – както например, се вижда за ивицата на около  $1170\text{ cm}^{-1}$ , които могат да се припишат на съществуването на натриево-боро-силикатна аморфна фаза с триизмерна структура, състояща се от  $\text{SiO}_4$  и  $\text{BO}_4$  тетраедри (ивици между  $800$  и  $1200\text{ cm}^{-1}$ ), чийто зарядов дефицит се компенсира от  $\text{Na}^+$  йони (ивици между  $800$  и  $1200\text{ cm}^{-1}$ ).

### **Изследване на механичните свойства на получените стъкла в системата $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-x)\text{BaO}/x\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$**

Измерванията на микромеханичните свойства на стъклата от посочената система са направени с използване на Метода на контролираната индентация с помощта на dynamic ultra micro hardness tester DUH-211S по дълбочината на проникване на Викерсов индентор при дадено натоварване

(Depth-sensing indentation - DSI). При този тип анализи инденторът измерва дълбочината на проникване на върха,  $h$ , като функция на приложения товар,  $F$ , при зададена постоянна скорост на натоварване. Резултатът е получаването на индентационна крива ( $F$ - $h$ ), която задава приложения товар като зависимост от дълбочината на проникване. Една типична  $F$ - $h$  индентационна крива с натоварване и разтоварване без задържане под приложения товар е показана на Фиг. 28.



**Фигура.28.** Типична индентационна крива без участък на задържане при натоварване.

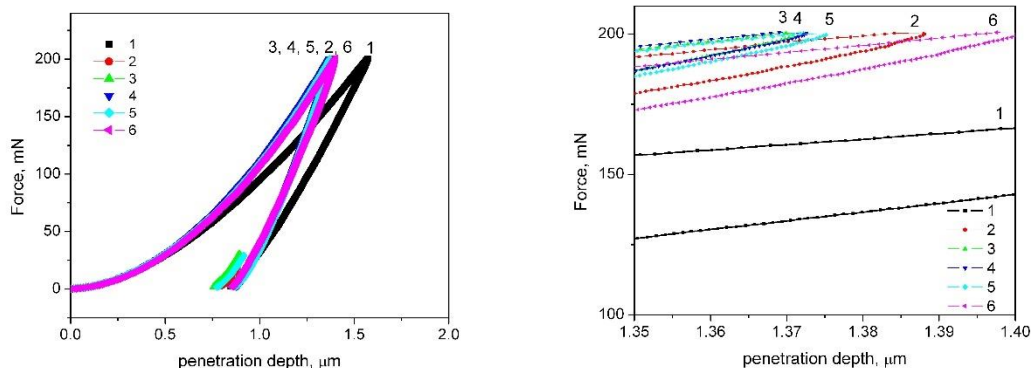
Тя се състои в общия случай от 3 участъка: i) участък на натоварване с увеличаване на натоварването до достигане на максималната сила на натоварване,  $F_{\max}$ ; ii) опционален участък на задържане при приложено максимално натоварване  $F_{\max}$  за определено време, който в настоящия случай липсва и iii) участък на разтоварване, в който товарът намалява.

Получената индентационна крива дава възможност за определяне на различни микромеханични характеристики на материалите. Първата от тях е универсалната твърдост,  $HMV$ , която се пресмята като  $HMV = aF_{\max} / h_{\max}^2$ , където  $h_{\max}$  е максималната дълбочина, получена от индентационната крива,  $a$  е константа, зависеща от формата на индентора. За настоящите измервания е използвана пирамида на Викерс с  $a=3.8584$ . Параметърът  $HMV$  показва как даден материал откликва на пластични, еластични и вискоеластични деформации в процеса на измерване, т.е. характеризира пълния отклик при натоварване. Друг определян параметър е индентационната твърдост,  $H_{it}$ , определяна с използване модела на Оливър-Пфар като  $H_{it} = F_{\max} / (24.5h_c^2)$ , където  $h_c$  е дълбочината на контакта на индентора с тествания материал. Индентационната твърдост е мярка за устойчивостта срещу постоянна (остатъчна) деформация. Дълбочината  $h_c$  се определя от  $h_c = h_{\max} - \varepsilon F_{\max} / S$ , където  $\varepsilon$  е

константа, зависеща от геометрията на индентора. За пирамида на Викерс,  $\varepsilon=0.75$ . Параметърът  $S$  е твърдостта (stiffness), измерена като наклона  $S = dF/dh$  на участъка на разтоварване на ниво на максималната дълбочина на проникване. Участъкът на разтоварване на индентационната крива позволява също да се определи еластичният индентационен модул,  $E_{it}$  от равенството  $1/E_r = (1-\nu_s^2)/E_{it} + (1-\nu_i^2)/E_i$ , където  $E_{it}$  е експериментално определеният еластичен модул,  $\nu_s$  е модулът на Поасон за образеца, а  $E_i$  и  $\nu_i$  са модулът на Юнг и модулът на Поасон на индентора, съответно. Еластичната част от работата по индентация, която е мярка за еластичността на пробата, се определя от  $\eta_{it} = W_{el}/(W_{el} + W_{pl})$ , където  $W_{el}$  и  $W_{pl}$  са работата за еластичната и пластична деформация в процеса на проникване на индентора, съответно. Тези два вида работа се определят като площта на кривата, затворена от участъците на натоварване и разтоварване за индентационната крива  $W = \int Fdh$ .

Експериментите по натоварване и разтоварване са проведени с използване на максимална сила на натоварване 200 mN и постоянна скорост на натоварване от 7.0067 mN/s. Натоварването се увеличава до достигане на отнапред зададената максимална сила от  $F_{max} = 200$  mN. Времето на задържане при тази максимална сила е 0 сек. За всяка проба са направени 10-15 измервания и са изчислени усреднените стойности на съответните микромеханични характеристики. Всички измервания са проведени при стайна температура (около 22 °C).

Доколкото механичните свойства на аморфните и на кристалните материали са свързани с техните термични характеристики и могат да повлияят електричните им свойства, те трябва да се познават с цел определяне областите на приложимост на съответните материали. Това породило необходимостта от определяне на микромеханичните характеристики на тези стъкла и получените индентационни криви могат да се видят на Фиг.29.



**Фигура.29.** Индентационни криви за стъклата с различна концентрация на стронциев оксид и увеличена част на участъка около максимумите на кривите – 1(0 mol % SrO), 2 ((0,5 mol % SrO), 3 ((1 mol % SrO), 4 ((2 mol % SrO), 5 ((3 mol % SrO) и 6 (6 mol % SrO).

Получените индентационни криви показват, че пробата без стронциев оксид се характеризира с най-голямо проникване на индентора при еднакви други параметри на експеримента и като резултат показва най-малко съпротивление. С нарастване концентрацията на стронциевия оксид до 2 мол % SrO съпротивлението срещу проникването на индентора нараства и така тези проби могат да се определят като по-твърди. За последните две изследвани стъкла – с 3 и 6 мол% SrO съпротивлението на стъклата срещу проникването на индентора намалява и те стават по меки, но като цяло няма голяма разлика в твърдостите на тези стъкла.

## Изследване на електрични/диелектрични свойства на получените материали по метода на импедансната спектроскопия

Диелектричната спектроскопия (наричана още импедансна спектроскопия – impedance spectroscopy, особено в англоезичната литература) набира популярност като методинамира широко приложение във физиката на кондензираната материя и експерименталната физика като цяло, материалознанието и електрохимичния анализ (EIS – електрохимична импедансна спектроскопия) от 1970-те години насам. С помощта на метода може да бъде получена информация за транспортните и поляризационни процеси на носителите на заряд в образците, при отчитане на микроструктурата и фазовия състав. Така, например, се оценяват приносите към проводимостта на зърната и границите между тях в поликристалните материали, влиянието на различни примеси при легиране на материали, особеностите на транспортните процеси в композитни материали и поведението им в променливо електрично поле. Широко използваните методи за измерване на импеданса,

включително и в системите за диелектрична спектроскопия, са мост на Уитстън, резонансен метод, I-метод, метод на мрежовия анализ и метод на автобалансиращия мост.

[E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Wiley Interscience Publications, 2005].

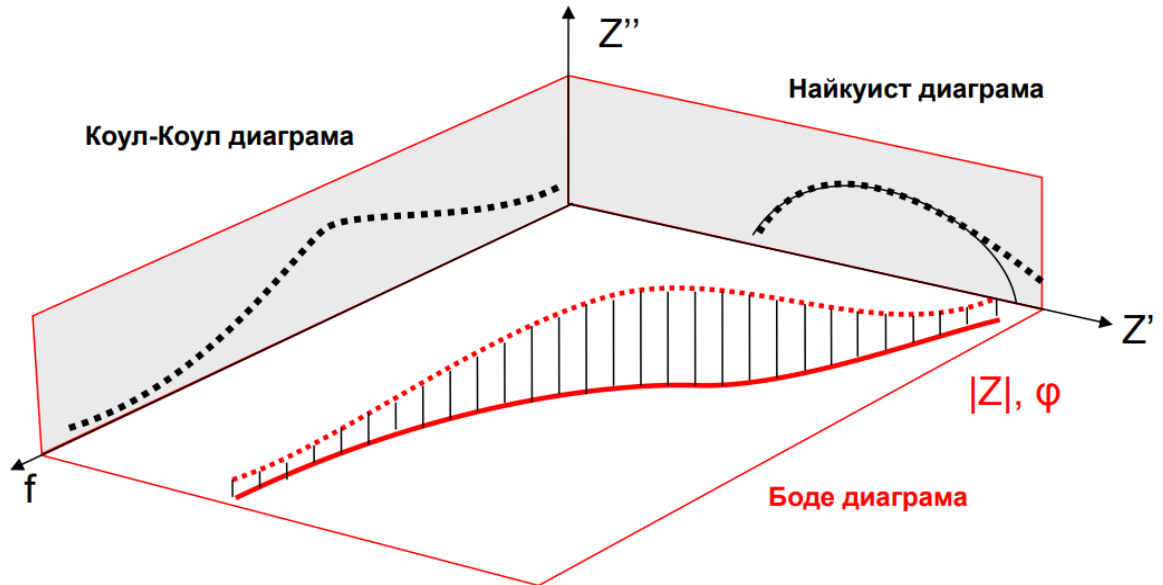
$$Z' = |Z| \cos \varphi$$

$$Z'' = |Z| \sin \varphi$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right)$$

В последствие данните могат да бъдат обработени и да бъдат получени другите интересувани ни честотни зависимости - на проводимостта, диелектричната проникваемост, електричният модул и др. При представянето и анализа на експерименталните данни от импедансните измервания се използват няколко стандартни зависимости и тяхното графично представяне. Комбинациите от графики на честотните зависимости, обикновено в полулогаритмичен мащаб, на модула на импеданса  $|Z|(f)$  и фазовото отместване  $\varphi(f)$ , където  $f$  е честотата на външното променливо електрично поле се наричат диаграми на Боде. Често двете зависимости са разположени върху комбинирана диаграма. Типично се разглежда параметрично зададената чрез  $f$  зависимост  $Z''(Z')$ , като графиката ѝ се нарича ходограф на импеданса или Найкуист диаграма. Често именно Найкуист диаграми се използват за нагледно представяне на експерименталните резултати. Обикновено по вида на ходографа може да се съди за типа (или типовете) еквивалентна схема, с която бихме могли да получим модел, отговарящ на получените експериментални данни. Честотната зависимост на имагинерната част на импеданса  $Z''(f)$  се нарича Коул-Коул диаграма [S. Wada, H. Chikamori, T. Noma, T. Suzuki, T. Tsurimi, J. Cer. Soc. Japan 108 (2000)] – наистина ли в Макдоналд това е наречено Коул-Коул плот, защото има Коул-Коул уравнение, което е зависимост на имагинерната част от честотата, а под Коул-Коул диаграма или плот най-често се разбира зависимост на имагинерната от реалната част на дадена величина: импеданс, диелектрична проникваемост. Нагледно представяне на диаграмите на Боде, Найкуист и Коул-Коул и връзките между тях представено на Фиг.30.



**Фигура.30.** Диаграми на Боде, Найкуист и Коул-Коул в диелектричната спектроскопия

От синтезираните стъкла и стъклокерамики са изрязани цилиндрични таблетки с диаметър около 10 мм и дебелина 2-3 мм. Върху основите са нанесени сребърни електроди и за свързване са използвани медни проводници. Измерванията са осъществени с използване на две контактни точки и винаги е прилагано променливо напрежение с амплитуда 500 mV. Измерени са амплитудата на тока и фазовия ъгъл като зависимост от температурата и честотата в честотния интервал (100 Hz -100 kHz). е импедансен анализатор ZahnerIM6 с грешка при измерването в съответния температурен и честотен интервал  $\leq 2\%$ . Измерени са импедансите на стъкла и стъклокерамики като функция на температурата (при стайна температура и по-висока температура и честотата. Избрани са еквивалентни схеми, състоящи се от успоредно свързани кондензатор и резистор и на тяхна база са определени обемните съпротивление и капацитивни свойства, респективно са определени електропроводимостите, диелектричните константи и диелектричните загуби в широк температурен интервал – от. Обработени са данните за част от пробите и те потвърждават, че всички стъкла и стъклокерамики са изолатори при стайна температура (стойности на съпротивленията от порядъка на  $10^{-8}$  Ома) В рамките на направените електрични измервания бяха определени диелектричните константи на стъклата и стъклокерamikите и те са от порядъка на 40 при 100 kHz и стайна температура. Тази сравнително малка стойност на диелектричната константа е отдадена на кристализацията предимно или само на кубичната фаза, което е обяснено с малките размери на образуваните при термичното третиране кристали. Друг интересен резултат е, че желязо-съдържащите проби имат по-ниски импеданси при приблизително еднаква геометрия, което може да

е резултат от структурни особености и по-свободното движение на алкалните (натриеви) йони в съответните материали.

В получените стъкла и стъклокерамики проводимостта се осъществява в система “диелектрична фаза в йонно проводяща стъклена матрица”, т.е. през стъклената фаза и то чрез насочено движение на натриевите йони както беше установено за несъдържащите стронциев оксид състави от същите системи. На повечето от получените Найквист плотове се наблюдава припокриване на отделните полукръгове и затова не може да се определят по-точни стойности на съпротивленията на обемния електролит, на междуфазовата граница, и на стъклената фаза и оттам, възникват трудности при определяне на времената на релаксация. Построени са Коул-Коул диаграми и от тях също не може да се отдели приносът на отделните фази и да се направят изводи за релаксационните времена.

От получените данни за импеданса и фазовия ъгъл са определени комплексните диелектрични константи и проводимости като функция на температурата и честотата и с използване на долните две равенства са пресметнати реалната и имагинерна част на проницаемостта на материалите и са изчислени загубите – стойностите са типични за стъклокерамики, съдържащи кубичен бариев титанат.

$$\epsilon' = \frac{Cd}{\epsilon_0 S}$$

$$\epsilon'' = \frac{d}{\omega R S \epsilon_0}$$

където: C - капацитет,  $\epsilon_0$  – диелектрична проницаемост на вакуума, d – дебелине на пробата, S – повърхност на електродите, R – съпротивление,  $\omega$  – кръгова честота.

След това са пресметнати диелектричните модули, използвайки зависимостта,  $M^* = \frac{1}{\epsilon^*}$ , а също и

техните реални и имагинерни части,  $M'$  и  $M''$  съответно. Изчислен е тангенсът на ъгъла на загубите,  $\text{tg} \delta$ , с използване на следното уравнение  $\text{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ . Променливотоковата проводимост е изчислена от

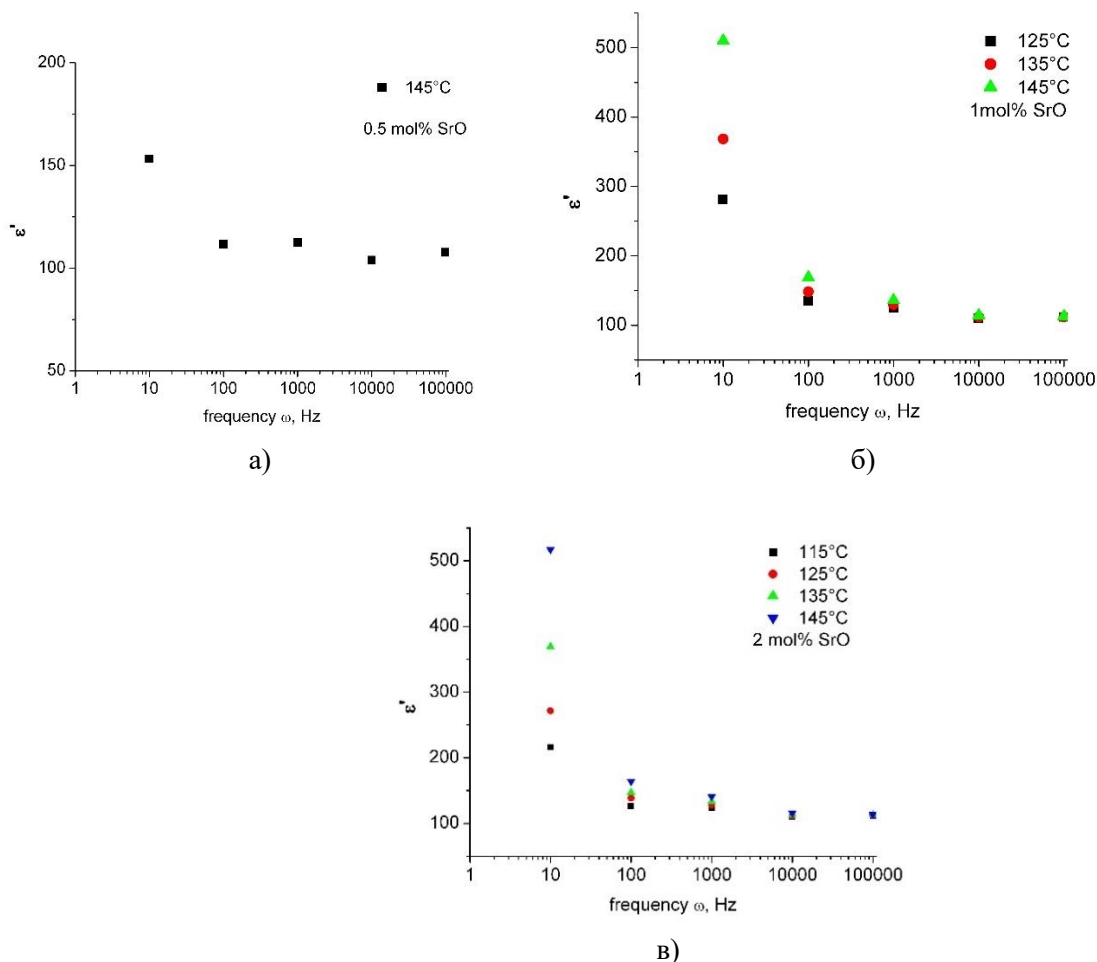
равенството

$$\sigma_{ac} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' = \omega \epsilon_0 \epsilon''$$

Направени са електрични измервания при стайна и по-висока температура за избрани проби от системата без желязо и с 3 мол%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за част от синтезираните стронций-заместени проби и

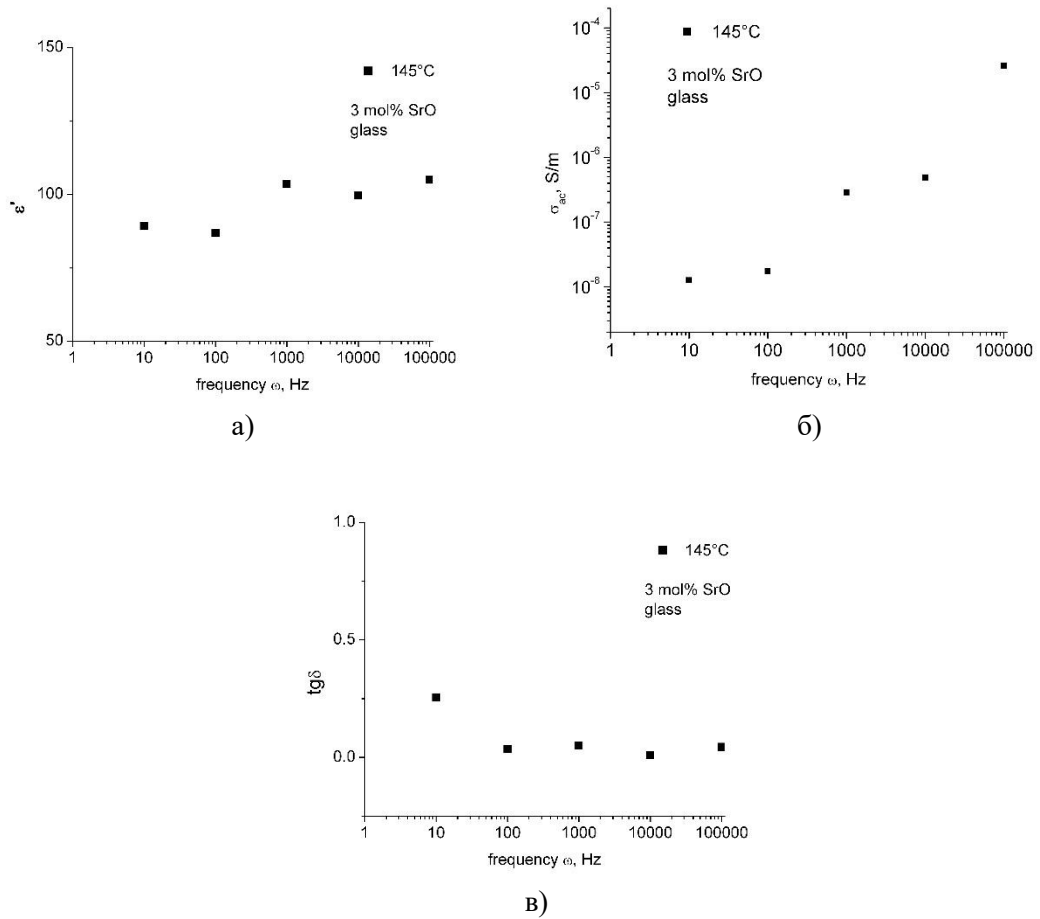


результатите до момента могат да се обобщят както следва. Снети са температурните и честотни зависимости на импеданса и фазовия ъгъл за стъклата и стъклокерамиките със състав  $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-x)\text{BaO}/x\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0,5; 1$  и  $2$  мол% SrO. На Фиг. 31 са показани зависимостите на стъклокерамиките, получени след кристализация за 24ч на  $550^\circ\text{C}$  за пробите с  $0,5; 1$  и  $2$  мол% SrO.

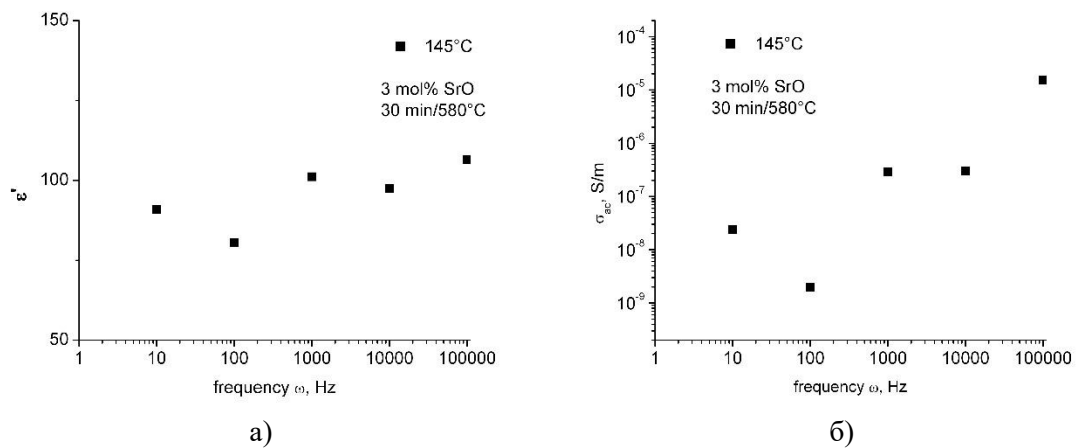


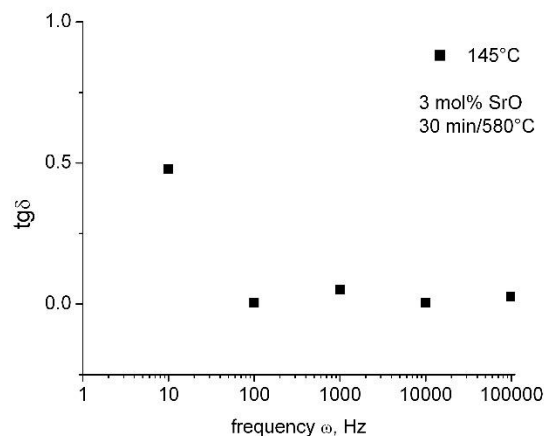
**Фигура.31.** Сравнение на честотните зависимости на диелектричните константи за стъклокерамики,получени след кристализация за 24ч при  $550^\circ\text{C}$ , за проби с  $0,5; 1$  и  $2$  мол% SrO.

В системата без железен оксид са проведени електрични измервания за стъклата и стъклокерамиките със състав  $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-x)\text{BaO}/x\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $x = 3$  и  $6$  мол% SrO. На Фиг. 32 - 34 са показани зависимостите на диелектричната константа, променливотоковата проводимост и тангенса на загубите за стъклото и избрани стъклокерамични проби.



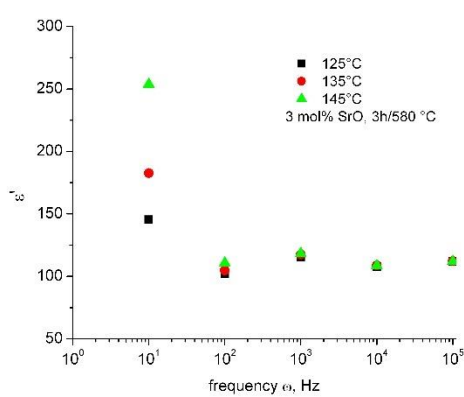
**Фигура 32.** Честотна зависимост на а) диелектричната константа, б) проводимостта и в) тангенса на ъгъла на загубите за стъклото със състав  $20.1\text{Na}_2\text{O}/20.1\text{BaO}/3\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$ .



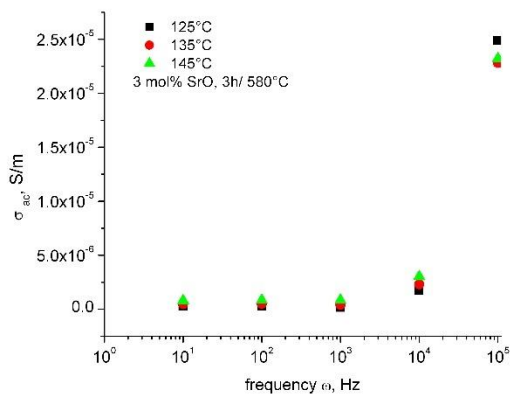


в)

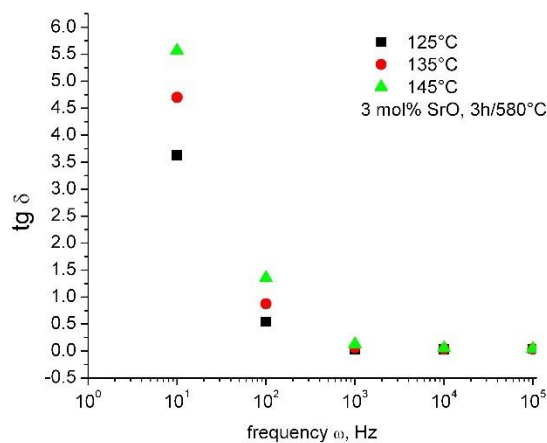
**Фигура 33.** Честотна зависимост на а) диелектричната константа, б) проводимостта и в) тангенс на ъгъла на загубите за стъклокерамиката със състав  $20.1\text{Na}_2\text{O}/20.1\text{BaO}/3\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$ , получена след 30 мин при  $580^\circ\text{C}$ .



а)



б)



в)

**Фигура 34.** Честотна зависимост на а) диелектричната константа, б) проводимостта и в) тангенс на ъгъла на загубите за стъклокерамиката със състав  $20.1\text{Na}_2\text{O}/20.1\text{BaO}/3\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$ , получена след 30 мин при  $580^\circ\text{C}$ .

на ъгъла на загубите за стъклокерамиката със състав  $20.1\text{Na}_2\text{O}/20.1\text{BaO}/3\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$ , получена след кристализация за 3ч при  $580^\circ\text{C}$ .

От горните зависимости става ясно, че за състава  $20.1\text{Na}_2\text{O}/20.1\text{BaO}/3\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$ , диелектричната константа нараства с нарастване времето на термично третиране. Трябва да се отбележи, обаче, че при същите условия се наблюдава и нарастване на тангенса на ъгъла на загубите.

## Резюме и основни изводи

- ✓ Получени са стъкла с по-малко от 50 мол% тразиционни стъклообразуватели в състава с използване на класическа технология на стапяне при висока температура и последващо закаляване в системите –  $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-x)\text{BaO}/x\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $(23.1-x)\text{Na}_2\text{O}/(23.1-y)\text{BaO}/y\text{SrO}/23\text{TiO}_2/7.6\text{B}_2\text{O}_3/17.4\text{SiO}_2/x\text{Al}_2\text{O}_3/5.8\text{Fe}_2\text{O}_3$  с променящо се съотношение между концентрациите на BaO и SrO за  $y = 0.5, 1, 2, 3, 6$  и  $9$  мол % SrO при фиксирани концентрация на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от  $x = 0$  и  $3$  мол%..
- ✓ След определяне на температурите на стъклообразуване и кристализация, към стъклата са приложени подходящи програми за термично третиране и като основна кристализираща фаза в стъклокерамиките е получен  $\text{BaTiO}_3$  и/или  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ . Като вторична фаза кристализира основно  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ .
- ✓ Направените електронно-микроскопски изследвания и елементен анализ от електронна микроскопия на пробите със и без стронциев оксид дават възможност да се определят средните размери на кристалите и че те съдържат Ba, Ti, Sr, Fe. Установено е, че средният размер на кристалните частички в стъклокерамиките нараства с нарастване времето и температурата на термично третиране. В системата с железен оксид получените кристали са като правило по-малки от тези в системата без желязо. EBSD изследванията на SEM установяват, че няма преимуществена ориентация по дадена кристалографска ос за изследваните стъклокерамики и се индексират само кубичната модификация на  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ .
- ✓ Изследвания по метода на компютърната микротомография на избрани стъклокерамики от системата  $(23.1-x)\text{Na}_2\text{O}/17.1\text{BaO}/6\text{SrO}/23\text{TiO}_2/7.6\text{B}_2\text{O}_3/17.4\text{SiO}_2/x\text{Al}_2\text{O}_3/5.8\text{Fe}_2\text{O}_3$  показват, че с

нарастване концентрацията на алуминиев оксид средният размер на бариево-титанатните кристали нараства и тяхното обемно съдържание също макар и слабо нараства.

- ✓ ИЧ спектри на стъкла и стъклокерамики от системите  $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-y)\text{BaO}/y\text{SrO}/23\text{TiO}_2/7.6\text{B}_2\text{O}_3/17.4\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3/5.8\text{Fe}_2\text{O}_3$  с различни концентрации на SrO –  $y = 0.5, 1$  и  $2$  мол% - показват, че в стъклокерамиките има бариев или бариево-стронциев титанат, а също и наличието на различни силиций или бор-съдържащи структурни единици (основно базирани на  $\text{SiO}_4$  тетраедри и  $\text{BO}_3$  триъгълници) и зависимостта им от съдържанието на SrO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Данните от ИЧ изследвания на стъклата от системата  $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-x)\text{BaO}/x\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/3\text{Al}_2\text{O}_3$  с променящо се съотношение между концентрациите на BaO и SrO за  $y = 0.5, 1, 2, 3, 6$  и  $9$  мол % SrO показват, че няма съществена разлика с наблюдаваните при системата с железен оксид структурни единици.
- ✓ Данните от Рамановата спектроскопия при стайна температура на стъкла и стъклокерамики от системата  $(23.1-x)\text{Na}_2\text{O}/(23.1-y)\text{BaO}/y\text{SrO}/23\text{TiO}_2/7.6\text{B}_2\text{O}_3/17.4\text{SiO}_2/x\text{Al}_2\text{O}_3/5.8\text{Fe}_2\text{O}_3$  за  $x = 0$  и  $3$  мол%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $y = 0.5, 1, 2, 3$  и  $6$  мол% SrO показват, че в стъклокерамиките има данни за кристализация на тетрагоналната и хексагонална модификация на фаза, сходна с чистия бариев титанат. В спектрите се регистрират слабо загатнати трептения, отговарящи на  $\text{SiO}_4$  структурни единици и много слабоинтензивни Раман активни трептения, които могат да се отъждествят с наличието на  $\text{BO}_3$  структурни групи. Тези наблюдения се съгласуват с резултатите от ИЧ анализа.
- ✓ Измерванията на микротвърдостите на стъклата от системата без железен оксид,  $20.1\text{Na}_2\text{O}/(23.1-x)\text{BaO}/x\text{SrO}/23\text{TiO}_2/9.8\text{B}_2\text{O}_3/21\text{SiO}_2/x\text{Al}_2\text{O}_3$  за  $y = 0.5, 1, 2, 3$  и  $6$  мол % SrO с използване метода на контролираната микроиндентация свидетелстват, че най-еластична е пробата без стронциев оксид и че нарастването на концентрацията на стронциевия оксид до  $3$  мол% се наблюдава нарастване на твърдостта, а след това – твърдостта отново намалява, но промените в механичните характеристики на стронций-съдържащите проби са в рамките на грешката на измерването, което отговаря на осоленостите в техните структурни и телмофизични характеристики.
- ✓ Измерени са импедансите на стъкла и стъклокерамики като функция на температурата (при стайна температура и по-висока/по-ниска, респективно до азотна температура) и честотата. Избрани са еквивалентни схеми, състоящи се от успоредно свързани кондензатор и резистор и на тяхна база са определени обемните съпротивление и капацитивни свойства, респективно са определени електропроводимостите, диелектричните константи и диелектричните загуби в широк температурен интервал – от  $-170$  до  $100$  °C. Всички стъкла и стъклокерамики са изолатори

при стайна температура (стойности на съпротивленията от порядъка на  $10^8$  Ома). За стъклокерамиките с 6 мол% SrO се наблюдават 2 или 3 фазови преходи за барието-стронциевия титанат над стайна температура. За температури, по-ниски от стайната, не се наблюдават фазови преходи.

- ✓ В рамките на направените електрични измервания са определени диелектричните константи на стъклата и стъклокерамиките и те са от порядъка на 40 при 100 kHz при стайна температура. Тази сравнително малка стойност на диелектричната константа е отпаднала на кристализацията на кубичната фаза, а стабилизирането на кубичния барието-стронциев титанат при стайна и под стайна температура е обяснено с малките размери на образуваните при термичното третиране кристали.
- ✓ По-ниските импеданси на желязо-съдържащите проби при приблизително еднаква геометрия се предполага, че са резултат от структурни особености и по-свободното движение на алкалните (натриеви) йони в съответните материали.
- ✓ Направените фитове с използване на моделната функция на Хавриляк-Негами позволиха определяне на правотоковата проводимост и енергиите на активация на проводимостта от получените Арениусови зависимости за част от синтезираните проби.
- ✓ В получените стъкла и стъклокерамики може да се предположи, че проводимостта се осъществява в система “диелектрична фаза в йонно проводяща стъклена матрица”, т.е. през стъклената фаза и то чрез насочено движение на натриевите йони. На получените Найквист плотове се наблюдава припокриване на отделните полукръгове и затова не може да се определят по-точни стойности на съпротивленията на обемния електролит, на междуфазовата граница, и на стъклената фаза и оттам, възникват трудности при определяне на времената на релаксация. От Коул-Коул диаграмите по същата причина не може да се отдели приносът на отделните фази и да се направят изводи за релаксационните времена.

## **Основни приноси**

Приносите на настоящия дисертационен труд са с фундаментален характер и се отнасят до избора на нови състави на многокомпонентни оксидни стъкла с цел получаването на стъклокерамики с приложение в електрониката и сензорните технологии и характеризирането на техните структура, фазов състав и физични свойства. Особено внимание е отделено на изучаването на електричните свойства. Основните приноси могат да се обобщят така:

1. Предложени са нови състави от оксидни стъкла с високо съдържание на алкални и алкалоземни оксиди, в които е възможно получаването на диелектрична фаза с висока обемна фракция.
2. Установени на основните физико-химични отнасяние на получените стъкла - температури на стъклообразуване и кристализация, основни структурни единици в стъклата и стъклокерамиките, фазовия състав и морфология на получените стъклокерамики и е предложена хипотеза за наличието на фазово разслояване в тях, което предшества процеса на контролирана кристализация.
3. Извършено е комплексно характеризирание на термофизичните и механичните свойства на получените стъкла и е установена тяхната взаимовръзка.
4. Установявен е механизмът на електропровеждане в получените стъкла и стъклокерамики и са очертани областите им на потенциална приложимост като диелектрици в многослойни кондензатори, части от сензорни и опто-електронни системи.

## Участия и публикации

### Научни статии по темата на дисертацията

1. R. Harizanova, M. Pernikov, I. Mihailova, D. Tatchev, G. Avdeev, I. Avramova, C. Rüssel, Phase composition and microstructure characterization of strontium-modified barium titanate glass-ceramics, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 58, 1, 2023, 8-13 [https://journal.uctm.edu/node/j2023-1/JCTM\\_2023\\_58\\_2\\_22-140\\_pp](https://journal.uctm.edu/node/j2023-1/JCTM_2023_58_2_22-140_pp) 8-13

**ИР = 0.253 (Q3)**

2. R. Harizanova, V. Gaydarov, I. Gugov, G. Zamfirova, I. Mihailova, M. Pernikov, C. Rüssel, IR-spectroscopy, thermophysical and mechanical properties of glasses in the system Na<sub>2</sub>O/BaO/TiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 58, 456-466.

**ИР = 0.253 (Q3)**

3. R. Harizanova, M. Pernikov, W. Wisniewski, G. Avdeev, I. Mihailova, C. Rüssel, Phase formation and dielectric properties of strontium-substituted barium titanate glass-ceramics, Bulgarian Chemical Communications, Volume 54, Special Issue A (2022) 45–51, DOI: 10.34049/bcc.54.A.0007

**ИР = 0.168 (Q4)**

## Международни конференции

1. R. Harizanova, I. Gugov, M. Pernikov, I. Mihailova, N. Todorov, K. Krezhov, E. Popov, G. Avdeev, C. Rüssel, Vibration spectroscopy and neutron diffraction studies on glasses and glass-ceramics in the system  $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Multiscale Phenomena in Condensed Matter Online conference for young researchers, Kraków, 5-7 July 2021 – **онлайн постерна презентация.**

2. M. Pernikov, R. Harizanova, I. Gugov, I. Mihailova, N. D. Todorov, K. Krezhov, E. Popov, G. Avdeev, C. Rüssel, Spectroscopic and neutron diffraction investigations on glasses and glass-ceramics in the system  $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2, April 25–29, 2022, Dubna, Russia – **онлайн постерна презентация.**

3. R. Harizanova, B.M.G. Melo, W. Wisniewski, G. Avdeev, I. Mihailova, M. Pernikov, L.C. Costa, C. Rüssel, Dielectric properties of strontium-substituted barium titanate glass-ceramics, The Seventh International Symposium on Dielectric Materials and Applications ISyDMA'7 conference, 6-8.12.2022, Poznań, Poland – **онлайн постерна презентация.**

4. Martin Pernikov, Phase composition, microstructure and electrical properties of barium titanate glass-ceramics, Herbstseminar Institute of Nanostructure Technologies and Analytics (INA) 2022-**постерна презентация.**

5. Martin Pernikov, Modification of barium titanate glass ceramics by addition of Sr, CINSaT Spring Colloquium 2023, 23-24 February 2023 Friedrichroda, Germany- **постерна презентация.**

6. Martin Pernikov, Ruzha Harizanova, Tina Tasheva, Vanya Lilova, Svetlozar Nedev, Christian Rüssel, Synthesis and Physico-Chemical Characterization of Glasses from the System  $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , SizeMat4, Поморие, 10-14 май, 2023г – **виртуална постерна презентация.**

7. Martin Pernikov, Ruzha Harizanova, Tina Tasheva, Vanya Lilova, Svetlozar Nedev, Milena Nedkova, Christian Rüssel, Synthesis, physico-chemical and structural investigation of glasses from the system  $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  as potential material for the preparation of ferroelectric glass-ceramics, Multiscale Phenomena in Condensed Matter online conference for young researchers, Kraków, 3 - 5 July 2023. - **постерна презентация.**

## Национални конференции с международно участие

1. R. Harizanova, M. Pernikov, W. Wisniewski, G. Avdeev, C. Rüssel, Phase formation and dielectric properties of strontium-substituted barium titanate glass-ceramics, Eighth National Crystallographic Symposium with International Participation, September 1–4, 2021, Varna, Bulgaria – **пленарен доклад.**



2. M. Pernikov, R. Harizanova, I. Mihailova, G. Avdeev, C. Rüssel, Modified Barium Titanate Glass-Ceramics – Conductivity and Dielectric Properties, Sofia electrochemical Days, 11-14 may, 2022, IEES-BAS, Sofia, Bulgaria – **постерна презентация**.

3. R. Harizanova, M. Pernikov, I. Mihailova, D. Tatchev, G. Avdeev, I. Avramova, C. Rüssel, Phase composition and microstructure characterization of strontium-modified barium titanate glass-ceramics, 22 International School on Condensed Matter Physics, 29.08-02.09.2022, Варна, България. – **постерна презентация**.

## **Национални и университетски конференции**

1. М. Перников, Р. Харизанова, И. Михайлова, И. Гугов, Синтез, фазов състав и микроструктура на стронций-заместен бариев титанат, получен от оксидно стъкло, XVII Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, Химикотехнологичен и металургичен университет, София, 26 юни, 2020 - **постерна презентация**

2. М. Перников, Р. Харизанова, И. Михайлова, И. Гугов, Х. Рюсел, Фазово и микроструктурно характеризирани на стронций замесени бариево-титанатни стъкло-керамики, 7ма e-poster научна сесия за студенти, докторанти и млади учени, 6 ноември, 2020г., ХТМУ – **постерна презентация**.

3. М. Перников, Р. Харизанова, И. Михайлова, И. Гугов, Г. Авдеев, Фазов състав, микроструктура и електрични свойства на бариево-титанатни стъклокерамики, XVIII НАУЧНА ПОСТЕРНА СЕСИЯ ЗА МЛАДИ УЧЕНИ, ДОКТОРАНТИ И СТУДЕНТИ, ХТМУ, София, 25 юни, 2021 – **постерна презентация**

4. М. Перников, Р. Харизанова, И. Михайлова, Г. Авдеев, И. Аврамова, Р. Кукева, Р. Стоянова, микроструктурно и спектроскопски характеризирани на оксидни стъкла и стъклокерамики в системата  $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{SrO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , XIX Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, ХТМУ, София, 17 юни, 2022 – **постерна презентация**.

5. М. Перников, Р. Харизанова, Т. Ташева, В. Лилова, Св. Недев, Синтез и определяне на физико-химичните характеристики на сложни натриево-боросиликатни стъкла с висока концентрация на бариев и титанов оксид, XX Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, Химикотехнологичен и металургичен университет, София, 23 юни, 2023. - **постерна презентация**

6. М. Перников, Р. Харизанова, О. Сурлева, Т. Ташева\*, Г. Авдеев, Синтез, фазов състав и микроструктурно характеризирани на оксидни стъкла и стъклокерамики в системата  $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , XX Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, Химикотехнологичен и металургичен университет, София, 23 юни, 2023. - **постерна презентация**

