



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН
УНИВЕРСИТЕТ**

**ДЕПАРТАМЕНТ ПО ФИЗИКОМАТЕМАТИЧЕСКИ И
ТЕХНИЧЕСКИ НАУКИ**

КАТЕДРА „ФИЗИКА”

Станислав Славчев Славов

**Структура и свойства на бисмут-титанатни
стъклокерамични материали**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 4.1. Физически науки
(Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя)

Научни ръководители: доц. д-р инж. Светлин Първанов
проф. дхн Янко Димитриев

Научно жури:

1. Проф. д-р инж. Пламен Костадинов ПЕТКОВ - председател
2. Проф. дфн Людмил Петров ВАЦКИЧЕВ - рецензент
3. Доц. д-р инж. Анна Дякова СТАНЕВА - рецензент
4. Проф. дхн Янко Борисов ДИМИТРИЕВ
5. Доц. д-р Петър Стоянов ШАРЛАНДЖИЕВ

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 166 страници, съдържа 82 фигури и 15 таблици.
Цитирани са 247 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание №205 на научен съвет на научното звено на катедра „Физика”, състояло се на 10.10.2013г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на **27.01.2014 г.** от **14:00.** часа в зала **424**, сграда „А” на ХТМУ.

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

Увод

Изучаването на фероелектричните материали и техните свойства води началото си от 40-те години на 20 век с изследванията на диелектричните свойства на BaTiO_3 . За тези материали са характерни спонтанна поляризация под температурата на Кюри, формирането на фероелектрични домени, както и характерната хистерезисна крива на зависимостта поляризация-външно електрично поле. Типичните представители са бариевият титанат, оловният титанат, оловният циркониев титанат, оловният лантано-цирконов титанат, магнезиевият ниобат (релаксационен фероелектрик). Тези фероелектрици намират приложение в кондензатори, пиезоелектрични, електрооптични, електроскопични устройства и др. Те се характеризират с ниска проводимост, ниски диелектрични загуби и с доста добра устойчивост на външни въздействия. След откриването на бисмут-титанатна фаза $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Aurivillius^{Aurivillius B., Mixed bismuth oxides with layer lattices ii: structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$}) и на други слоести съединения от вида $(\text{Me}'_2\text{O}_2)^{2+}(\text{Me}_{m-1}\text{R}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ (Aurivillius и Subbarao^{Aurivillius B., Mixed bismuth oxides with layer lattices ii: structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, [2] - Subbarao E}), редица автори провеждат изследвания за определяне на техните фероелектрични свойства и доказват тяхната приложимост като: кондензатори, сензори^{[3]-M. Sedlar, M. Sayer...} пиезоелектрични, електрооптични, пироелектрични материали, релаксатори, както и за запамятаващи устройства тип FERAM и DRAM^{Schuisky M...} и полупроводникови елементи^{H. Buhay, S. Sinharoy, W. H. Kasner, M. H. Francombe, D. R. Lampe, E. Stepke...}. Внасянето на подходящи добавки е един от пътищата за модифициране на техните свойства. В тази връзка, методът на синтез има определящо значение за достигане на определени стойности на физичните параметри. До сега са експериментирани различни техники на синтез: зол-гелен метод, метод на разлагане на металоорганични съединения (MOD, MOSD), хидротермален синтез, утаяване от разтвори, механохимичен синтез, метод на степените соли, епитаксиално отлагане (лазерно, магнетронно). През последните години са публикувани няколко работи, с приложение на метода на преохладената стопилка, който притежава няколко преимущества - широки възможности за модификация на микроструктурата и свойствата чрез получаване на стъкла и стъклокерамични материали. Независимо от преимуществата на този метод, съществуват все още редица нерешени проблеми, свързани с неговото ефективно използване. Натрупаният до сега експериментален опит на нашия колектив в тази област подсказва възможността да бъдат продължени тези изследвания чрез

провеждане на една подробна изследователска програма. Основната цел, която се поставя в настоящия дисертационен труд, е:

Да се установи взаимната връзка между метода на синтез (преохладена стопилка), микроструктурата и електричните свойства на бисмут-титанатни поликристални материали и стъклокерамики.

Задачи:

1. Изследване тенденцията за аморфизиране чрез вариране на състава и скоростта на охлаждане в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и определяне областта на стъклообразуване в тази система.

2. Изследване на фазообразуването и кристализацията на $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ от преохладени стопилки.

3. Синтезиране на $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ фазата от преохладени стопилки в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

4. Изследване на фазообразуването в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и синтезиране на бисмут-титанатни фази чрез подходящи режими на охлаждане.

5. Определяне на зависимостта на проводимостта от състава и вида на фазите в материалите, получени от преохладени стопилки системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

В първа глава на настоящия дисертационен труд е направен обзор на основните понятия и експериментални предпоставки за приложението на бисмут-титанатните материали при изработка на електронни устройства с оптимални свойства и температурни режими. Последното е и пряко свързано с мотивацията за избора на бисмутовия титанат като обещаващ от приложна гледна точка материал.

Във втора глава е представен преглед на видовете фероелектрични материали, структурните им особености (базов фазов състав) и някои техни основни свойства като: диелектрична проникваемост, диелектрични загуби, оптични свойства, пиезоелектрични свойства, които са основни за разглежданията в настоящата работа. Специално внимание е обърнато на електропроводимостта, която е използвана в настоящия дисертационен труд за установяване на връзката състав - фазообразуване - свойство.

В трета глава са разгледани особеностите, свързани със синтеза на $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, както и на други Ауриувилиус фази. Това е реализирано в два основни аспекта:

1. Анализ на основните методи за синтез, прилагани при получаване на бисмут-титанатните стъклокерамични материали.

2. Анализ на влиянието на внесените катиони в кристалната решетка (легиране с различни добавки, като например Nb, Pb, Si, Nd, W, Ca, Sr и др.), оказващи силно влияние върху електричните и диелектрични свойства.

В четвърта глава са представени особеностите на приложения метод за синтез (метод на преохладената стопилка), както и на използваните в настоящата работа експериментални методи за определяне на фазовия състав (XRD, EDAX), структурата (IR), микроструктурата (SEM, оптична микроскопия) и оптичните (UV-Vis), термичните (DTA) и електричните свойства на синтезираните материали.

В пета глава е направен обзор на физикохимичните данни в системите: Bi-O, Ti-O, Bi₂O₃-TiO₂, TiO₂-SiO₂, Bi₂O₃-SiO₂ и Bi₂O₃-TiO₂-SiO₂. Основната част от тази глава е свързана с получените от нас експериментални резултати върху стъклообразуването, фазовия състав, микроструктурата, оптичните, термични и електрични свойства на образци в горепосочените системи.

В шеста глава са разгледани физикохимичните данни в системите: TiO₂-Nd₂O₃ и Bi₂O₃-TiO₂-Nd₂O₃. Основната част от тази глава е свързана с получените от нас експериментални резултати за фазовия състав, микроструктурата, оптичните, термични и електрични свойства на образците в горепосочените системи.

В седма глава са разгледани експерименталните резултати за фазовия състав, микроструктурата, оптичните, термични и електрични свойства на образците в системата Bi₂O₃-TiO₂-SiO₂-Nd₂O₃. Направена е допълнителна термична обработка на избрани състави и са определени условията за кристализация на основната фаза Bi₄Ti₃O₁₂, както и на допълнително получените фази.

1. Изводи от литературната справка

От направения литературен преглед може да се направи заключението, че изучаването на бисмутовите титанати придобива все по-големи мащаби във водещи изследователски центрове, поради широките възможности за разнообразни приложения. Доказано е че методът на синтез и вида на добавката са много важни за получаване по един възпроизводим начин на материали с предварително зададени свойства. Проведените до сега изследвания за приложението на метода на преохладената стопилка, показват че той е перспективен, с широки възможности за индустриално производство. В предишни изследвания на колектива беше показана благоприятната роля на SiO₂ при синтезирането на материали в системата Bi₂O₃-TiO₂. Наред със силните

страни на метода на преохладената стопилка, съществуват и редица нерешени проблеми при ефективното му използване, особено когато се цели синтезиране на монофазни материали в многокомпонентни системи. Така направеният анализ на литературните данни допринесе за конкретизиране на настоящите изследователски задачи.

2. Методика на експеримента

2.1. Метод за синтез

Синтезът на образите е направен по метода на преохладената стопилка. Изборът на този метод е обоснован от следващите негови предимства:

1. Бързина на ситеза (от 5 до 45 min);
2. Възможност за контрол на кристализацията;
3. Възможност за ограничаване на изпарението на летливи компоненти.

Използваните изходни суровини са прахообразни Bi_2O_3 (Alfa Aesar 99,99%), TiO_2 (Alfa Aesar, Anatas; Titan (IV)-oxid 99,95%), SiO_2 (Alfa Aesar 99,95%) и Nd_2O_3 (Alfa Aesar 99,99%).

Основните етапи на синтеза включват следните технически операции:

- 1) хомогенизиране в продължение на 15 min, чрез механично смесване;
- 2) топене в корундови тигли при две температури на задръжка – 1150 °C и 1450 °C. И за двете температури времето на задръжката (от 5 min до 45 min) се определя съобразно номиналния състав и данните от фазовите диаграми за изследваните системи, а именно за системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - от 5 min до 15 min, за системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ - от 15 min и допълнително бавно охлаждане за 35 min, за системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ - от 5 min до 30 min, за системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ - от 10 min до 40 min и за системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ - от 10 min до 20 min.

2.2. Методи за характеризиране

Характеристиките на използвания метод за синтез (метод на преохладената стопилка), както и на методите за определяне на структурата, фазовия състав и електричните свойства на съставите в изследваните системи $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, са както следва:

1. **Определяне на фазовия състав.** В настоящите изследвания е използван апарат за рентгено-фазов анализ XRD - TUR M62, Cu-K α и SEM - 525M, Philips с енергиен дисперсионен спектрометър EDS - EDAX 9900.

2. **Термично характеризиране.** Използван е апарат за диференциален термичен анализ Setaram Labsys Evo 1600. Пробите са нагрявани със скорост 10 градуса за минута в поток на въздух в платинови тигли.

3. **Спектроскопски методи.** Инфрачервените спектрални анализи са проведени на FTIR спектрометър за MID-FAR IR, модел Varian 660. Използваният UV-Vis спектрометър е Cary 100, версия 9.00.

4. **Микроскопски методи.** Използваният за оптично характеризиране на образците USB - микроскоп е Bresser DigiMicroscope DM 400, а за сканираща електронна микроскопия SEM - 525M, Philips.

5. **Методи за измерване на електричните и диелектричните свойства на материалите.** Съпротивлението беше измерено с помощта на високоомен съпротивителен мост MR-1, а капацитета с капацитивен измервателен мост E8-4 по двуелектроден метод с графитни електроди.

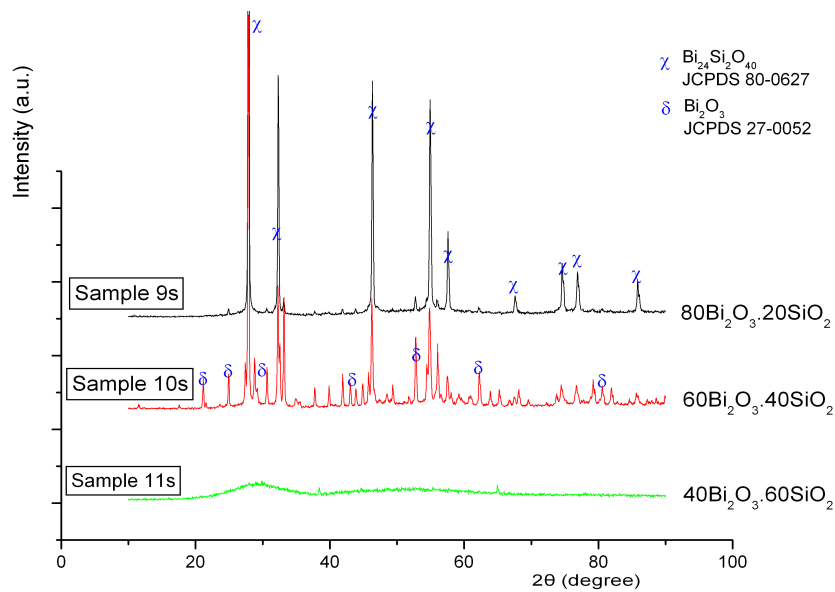
3.1. Основни резултати

3.1. Фазообразуване на състави от системата Bi₂O₃-SiO₂

Както се вижда от таблица 1 и от дифрактограмите на фиг.2, в системата Bi₂O₃-SiO₂, участието на SiO₂ под 40 mol% води до кристализиране на δ -Bi₂O₃ и Bi₂₄Si₂O₄₀ и до незначителна аморфизация на образците (9s и 10s). Увеличаването на съдържанието на SiO₂ над 40 mol% стимулира стъклообразуването и е предпоставка за пълна аморфизация на образците (11s и 12s).

Таблица 1. Данни за фазовото характеризиране на състави от системата Bi₂O₃-SiO₂

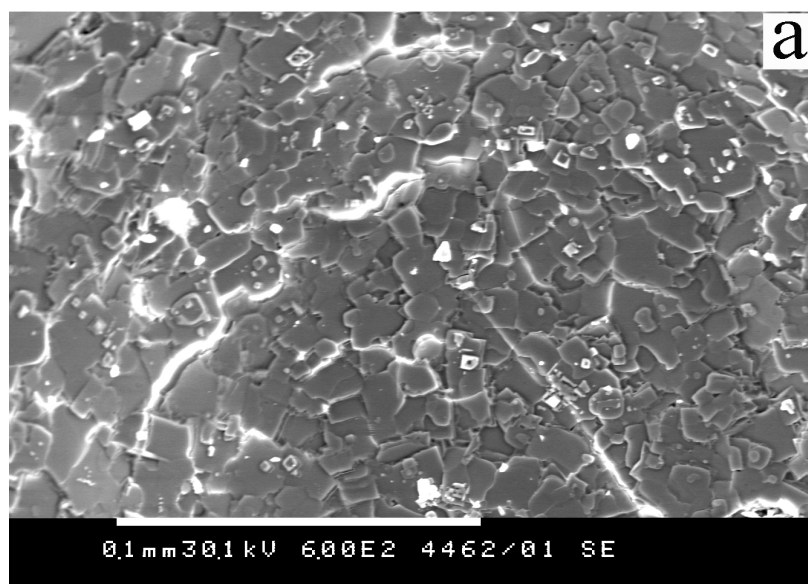
Индекс на пробата	Номинален състав	Температура, време на топене	Микро-структура	Фазов състав, според XRD
9s	80Bi ₂ O ₃ .20SiO ₂	1160°C, 5 min	Стъкло и кристали	δ -Bi ₂ O ₃ , Bi ₂₄ Si ₂ O ₄₀
10s	60Bi ₂ O ₃ .40SiO ₂	1180°C, 5 min	Стъкло и кристали	δ -Bi ₂ O ₃ , Bi ₂₄ Si ₂ O ₄₀
11s	40Bi ₂ O ₃ .60SiO ₂	1370°C, 12 min	Стъкло	Стъкло
12s	20Bi ₂ O ₃ .80SiO ₂	1400°C, 15 min	Стъкло	Стъкло

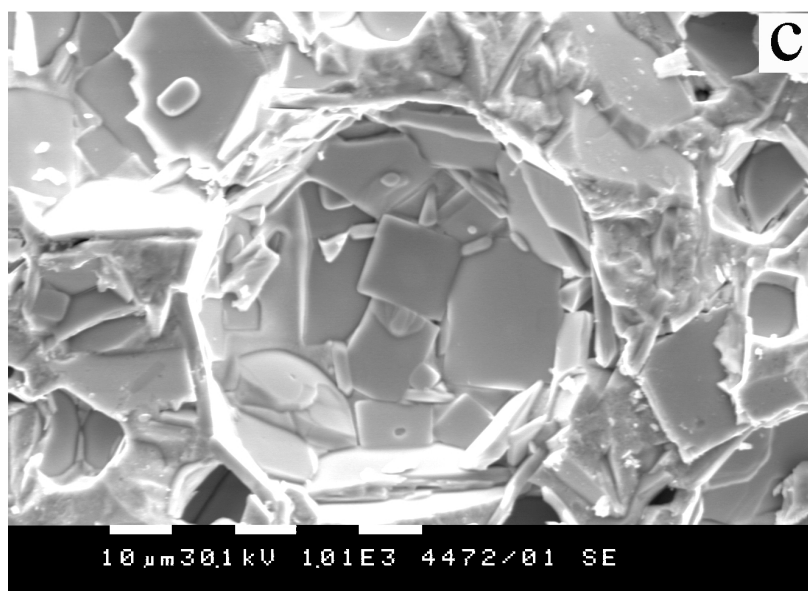
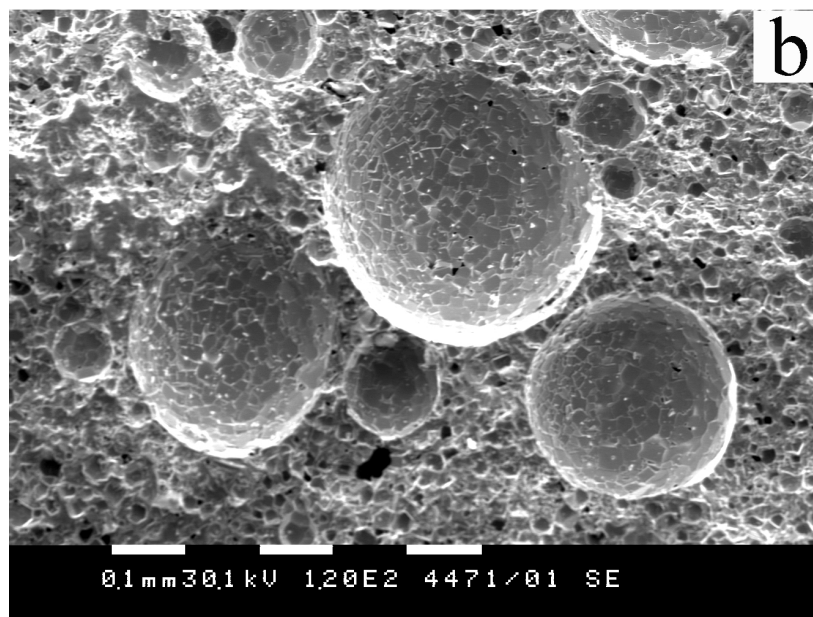


Фиг. 1. XRD на избрани образци (след стапяне) от системата Bi₂O₃-SiO₂.

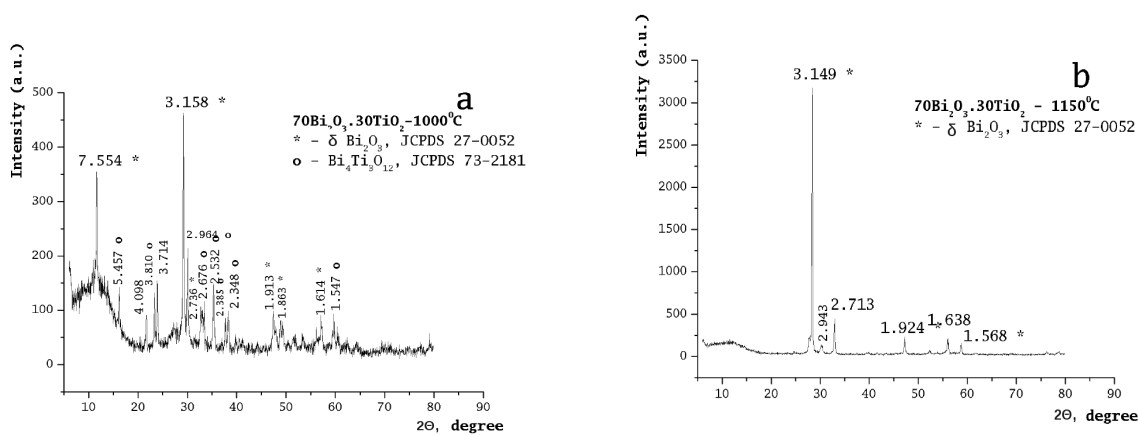
3.2. Фазообразуване на състави от системата Bi₂O₃-TiO₂

Първоначално бе синтезиран образец със състав 70Bi₂O₃.30TiO₂, получен при две различни температури на топене 1000 °C и 1100 °C. SEM анализите (фиг 2. а, b, c) показват формирането на кубични кристални структури с ясно изразен хабитус. Основните кристализирали фази са δ-Bi₂O₃ и Bi₄Ti₃O₁₂ за за обрзеца, третиран при 1000 °C и δ-Bi₂O₃ за обрзеца, третиран при 1150 °C (фиг 3.).





Фиг. 2. SEM микрография на образци със състав $70\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{TiO}_2$, получен при: а) 1000°C и б, в) 1150°C



Фиг. 3. XRD на образец със състав $70\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{TiO}_2$, получени при: а) 1000°C и б) 1150°C

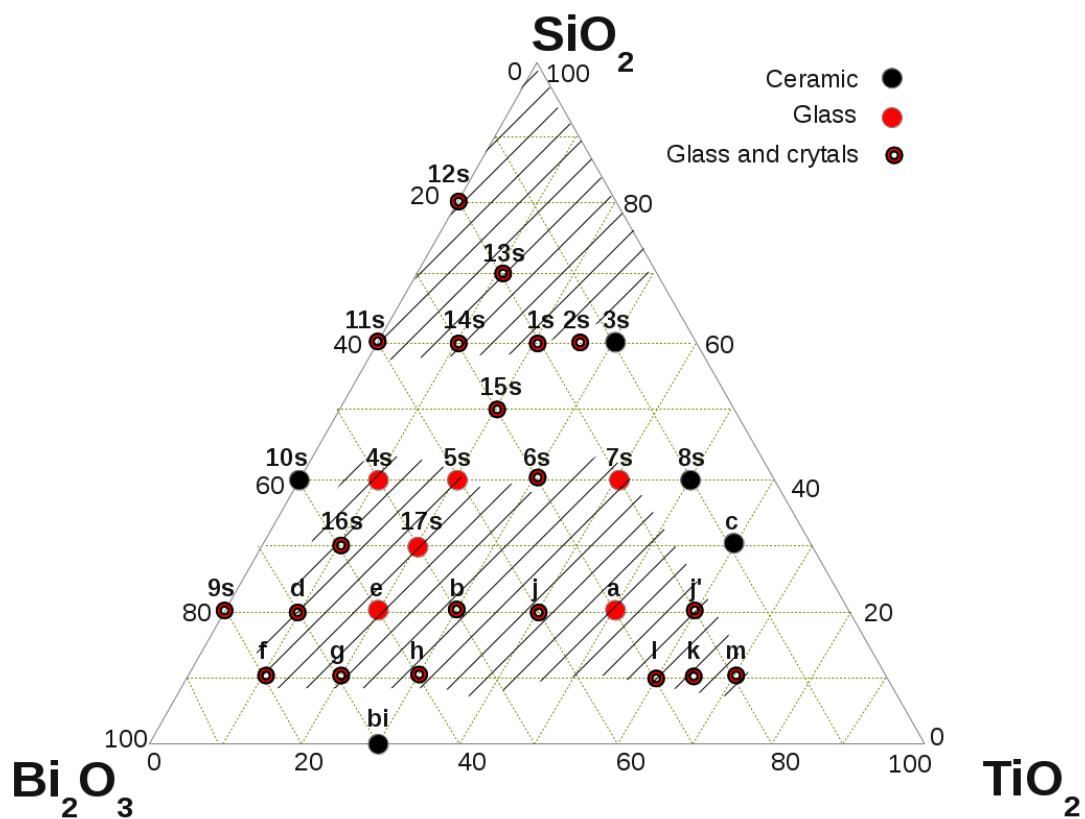
Получените образци са кристални, а основната получена фаза за образца топен при 1450 °C е $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (таблица 2).

Таблица 2. Данни за фазовото характеризиране на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Индекс на пробата	Номинален състав	Температура, време на топене	Микро-структура	Фазов състав, според XRD
	$70\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2$	1000°C, 15 min	Кристали от стопилка	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
	$70\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2$	1150°C, 15 min		$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
bi	$40\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2$	1400°C, 15 min Бързо охладена		$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

3.3. Фазообразуване на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

В предишните изследвания за системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, направени в дисертационния труд на М. Кръпчанска^{М. Кръпчанска, Дисертация, 2009...}, беше установено, че стъкла със значително съдържание на SiO_2 , могат да се получат само чрез топене при много високи температури над 1500 °C, което беше потвърдено и от нашите експерименти, че по разреза $\text{SiO}_2\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и около него най-нискотопимите състави са разположени между 40 и 15 мол.% SiO_2 . Всички изследвани състави са представени в тройната диаграма, според началния си състав на фиг.4. С щрихованите зони са означени областите на стъклообразуване в тройната система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Поради летливостта на Bi, не бе възможно еднозначно да се дефинират условията на синтез и да се определи областта на стъклообразуването от 60 до 100 mol% SiO_2 и високо съдържание на TiO_2 . По тази причина съществува един недефиниран участък от 40 до 60 mol% SiO_2 , а данните за областта богата на SiO_2 са съгласувани основно с литературните данни^{М. Кръпчанска, Дисертация, 2009...}, а максималната температура на топене на съставите беше ограничена до 1450 °C (таблица 3).



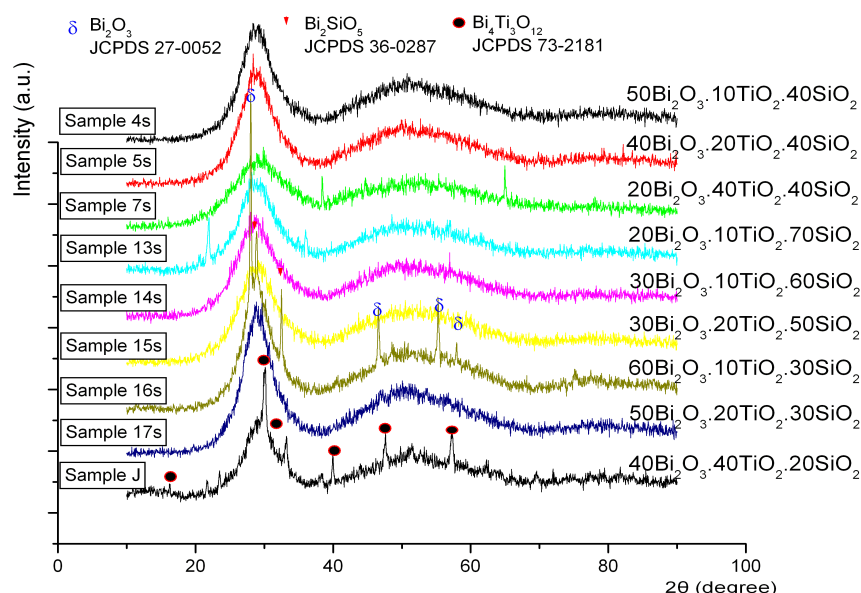
Фиг. 4. Синтезирани образци за тройната система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Щрихованите области отбелязват установените експериментално области на стъклообразуване.

Таблица 3. Данни за фазовото характеризиране на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

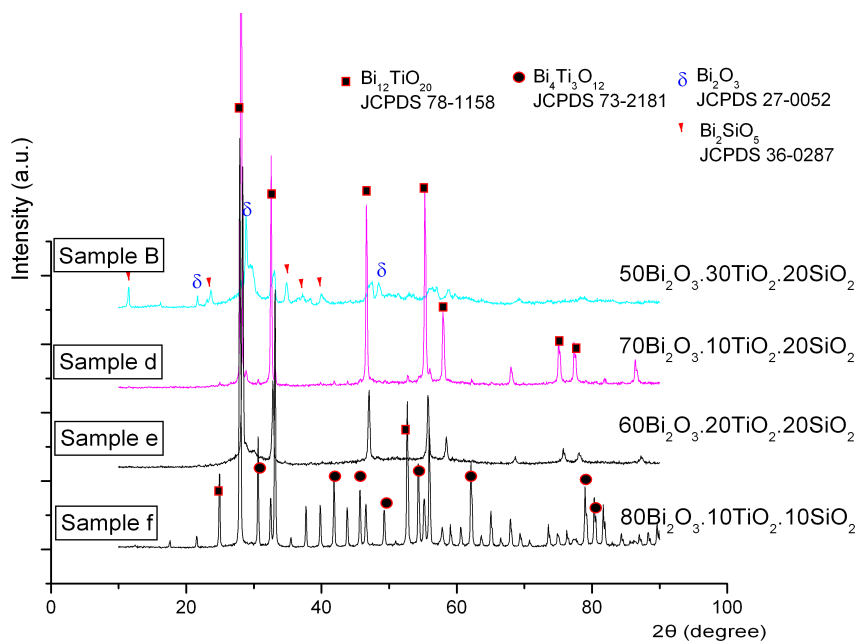
Индекс на пробата	Номинален състав	Температура, време на топене	Микро-структура	Фазов състав, според XRD
a	$30\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	1400°C , 20 min	Стъкло и кристали	Стъкло + $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
b	$50\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	1300°C , 10 min	Стъкло и кристали	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2SiO_5
c	$10\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2.30\text{SiO}_2$	1420°C , 30 min	Кристали спек	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2SiO_5
d	$70\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	1100°C , 10 min	Стъкло и кристали	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$
e	$60\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	1100°C , 10 min	Стъкло и кристали	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$
f	$80\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$	1100°C , 10 min	Стъкло и кристали	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Bi_2SiO_5
g	$70\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$	1100°C , 10 min	Стъкло и кристали	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Bi_2SiO_5
h	$60\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$	1400°C , 15 min	Стъкло и	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$,

			кристали	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
j	$40\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	1260°C, 10 min	Стъкло и кристали	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
j'	$20\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	1400°C, 15 min	Стъкло и кристали	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
k	$35\text{Bi}_2\text{O}_3.55\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$	1260°C, 10 min	Стъкло и кристали	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
l	$40\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$	1260°C, 10 min	Стъкло и кристали	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
m	$30\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$	1400°C, 15 min	Стъкло и кристали	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
1s	$20\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.60\text{SiO}_2$	1400°C, 20 min	Стъкло	Стъкло
2s	$18\text{Bi}_2\text{O}_3.22\text{TiO}_2.60\text{SiO}_2$	1400°C, 20 min	Стъкло и кристали	Bi_2SiO_5
3s	$10\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.60\text{SiO}_2$	1400°C, 20 min	Кристали спек	Bi_2SiO_5
4s	$50\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{TiO}_2.40\text{SiO}_2$	1280°C, 5 min	Стъкло	Стъкло
5s	$40\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.40\text{SiO}_2$	1280°C, 5 min	Стъкло	Стъкло
6s	$30\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.40\text{SiO}_2$	1386°C, 15 min	Стъкло	Стъкло
7s	$20\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.40\text{SiO}_2$	1400°C, 20 min	Стъкло	Стъкло
8s	$10\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.40\text{SiO}_2$	1400°C, 20 min	Кристали спек	
13s	$20\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{TiO}_2.70\text{SiO}_2$	1370°C, 15 min	Стъкло и кристали	Bi_2SiO_5
14s	$30\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{TiO}_2.60\text{SiO}_2$	1270°C, 5 min	Стъкло и кристали	Стъкло + Bi_2SiO_5 , $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
15s	$30\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.50\text{SiO}_2$	1280°C, 5 min	Стъкло и кристали	
16s	$60\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{TiO}_2.30\text{SiO}_2$	1280°C, 5 min	Стъкло и кристали	Стъкло + Bi_2SiO_5 , $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
17s	$50\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.30\text{SiO}_2$	1270°C, 5 min	Стъкло	Стъкло

На фигура 5 са представени дифрактограмите на избрани образци от изследваната система, които влизат в областта на стъклообразуване.



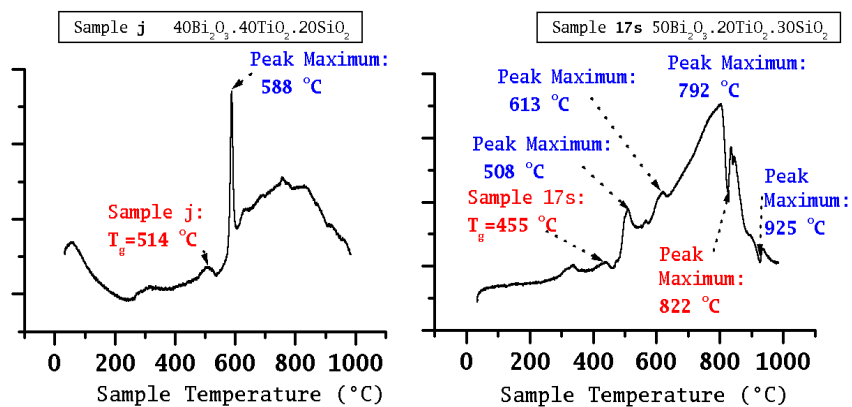
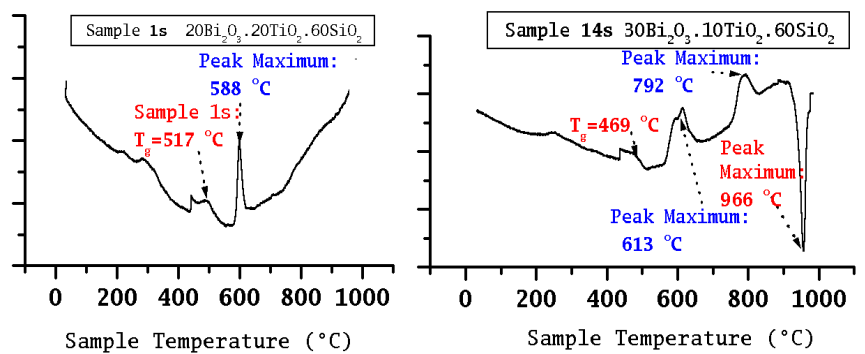
Фиг. 5. XRD на избрани образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, които са в областта на стъклообразуване.



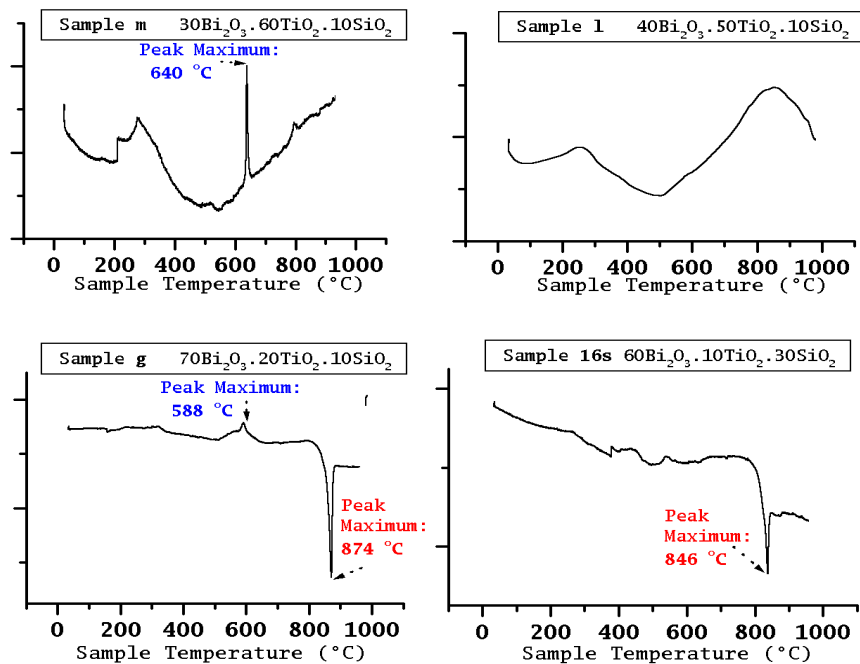
Фиг. 6. XRD на избрани образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, които са извън областта на стъклообразуване

В степените състави със съдържание до 20mol% SiO_2 се наблюдава тенденция за спонтанна кристализация в процеса на охлаждане. Идентифицирани са фазите $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2SiO_5 , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (фиг. 6).

Върху DTA кривите, представени на фиг. 7 а) и б) в зависимост от състава са регистрирани термо-ефекти, които са резултат от различни процеси. При съставите j, 17s, 14s, 1s, m се наблюдават екзо-ефекти на кристализация. Те са предшествани от ефекти характерни за трансформационен интервал на застъкляване, въз основа на който са определени температурите на застъкляване (T_g).



a)

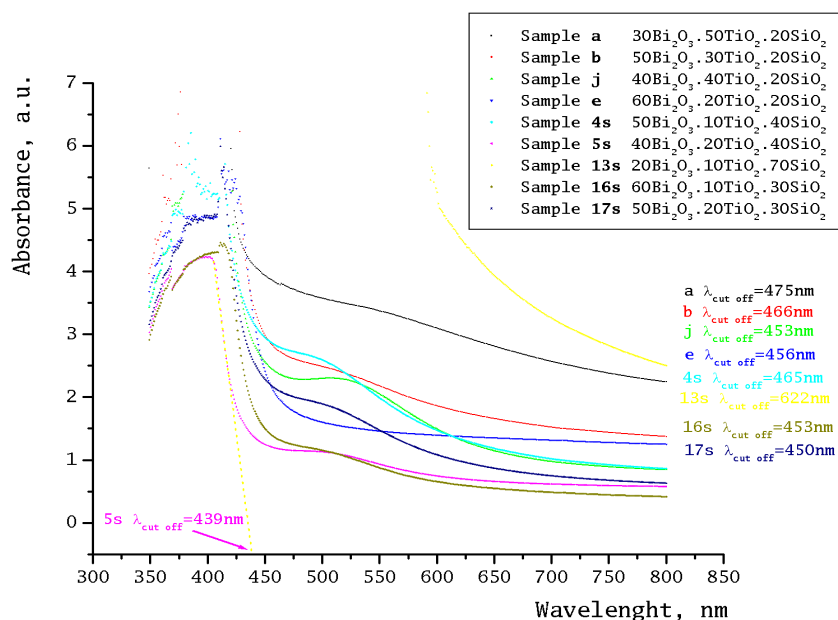


b)

Фиг. 7. а) и б) DTA на избрани образци от системата Bi₂O₃-TiO₂-SiO₂.

С увеличаване на SiO_2 от 20 mol% до 60 mol%, температурата на застъкляване нараства. При състави 17s и 14s се наблюдават два екзо-ефекта, което според XRD данните са свързани с образуването на две или повече кристални фази. Ендо-ефектите, наблюдавани в някои от съставите (в интервала $800\text{ }^\circ\text{C} - 970\text{ }^\circ\text{C}$), могат да се свържат с появата на течна фаза. Състави, които съдържат Bi_2O_3 в количество по-голямо от 60 mol%, напълно се стапят при $850\text{--}870\text{ }^\circ\text{C}$.

На фиг. 8 са представени UV-Vis абсорбционните спектри, на избрани стъклообразни образци, от които се вижда, че границата на оптичната пропускливост (абсорбционен ръб), започва след около $440 - 460\text{ nm}$. Обща тенденция към подобряване на оптичната пропускливост се наблюдава при намаляване съдържанието на TiO_2 за сметка на SiO_2 (4s и 17s, 16s и e, както и 17s и j).



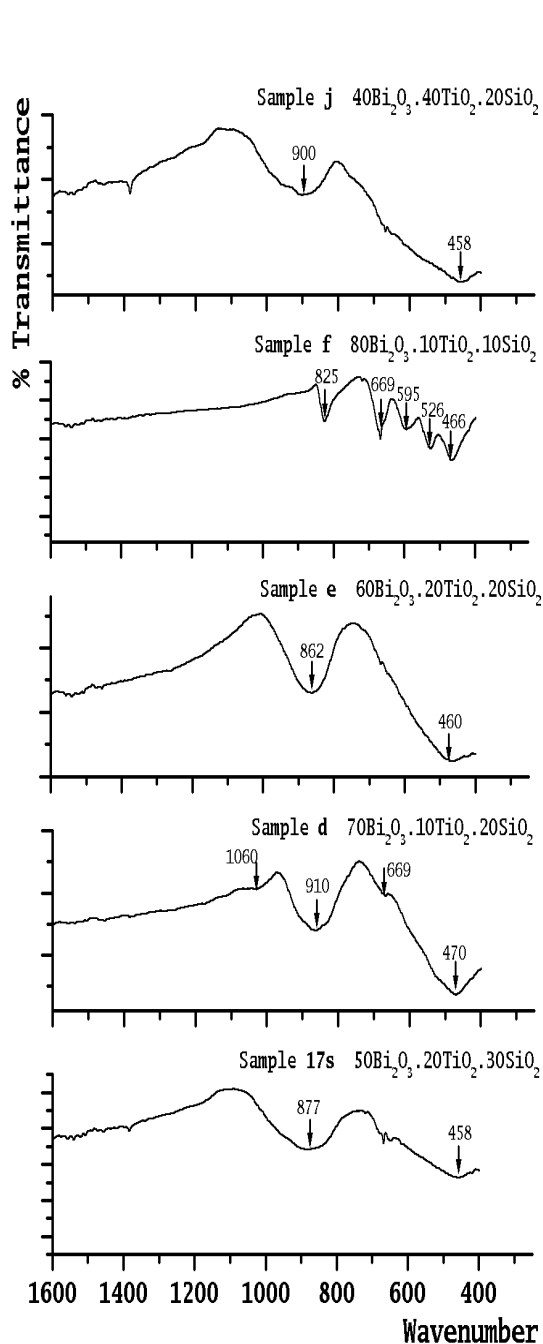
Фиг. 8. UV-Vis абсорбционен спектър на избрани образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Изследване на структура на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ с инфрачервена спектроскопия

На фигури от 9 до 11 са представени абсорбционните спектри на стъкловидни и стъклокристални образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Спектрите на стъклата, които съдържат едно и също количество SiO_2 (40 mol%) имат приблизително подобен вид (11s, 4s, 5s, 7s). Те се характеризират с ивица около 480 cm^{-1} и втора, разположена около $900\text{--}930\text{ cm}^{-1}$. Ивицата около 480 cm^{-1} може да бъде интерпретирана като резултат от трептенето на BiO_6 групи, което е характерно за бисмутатните стъкла^B.

Михайлова, Дисертация, (1991)... Ивицата около $900\text{--}930\text{ cm}^{-1}$ може да бъде отнесена към вибрациите

на силно деполимеризирани SiO_4 тетраедри, в които значителен брой от връзките Si-O-Si са разкъсани.

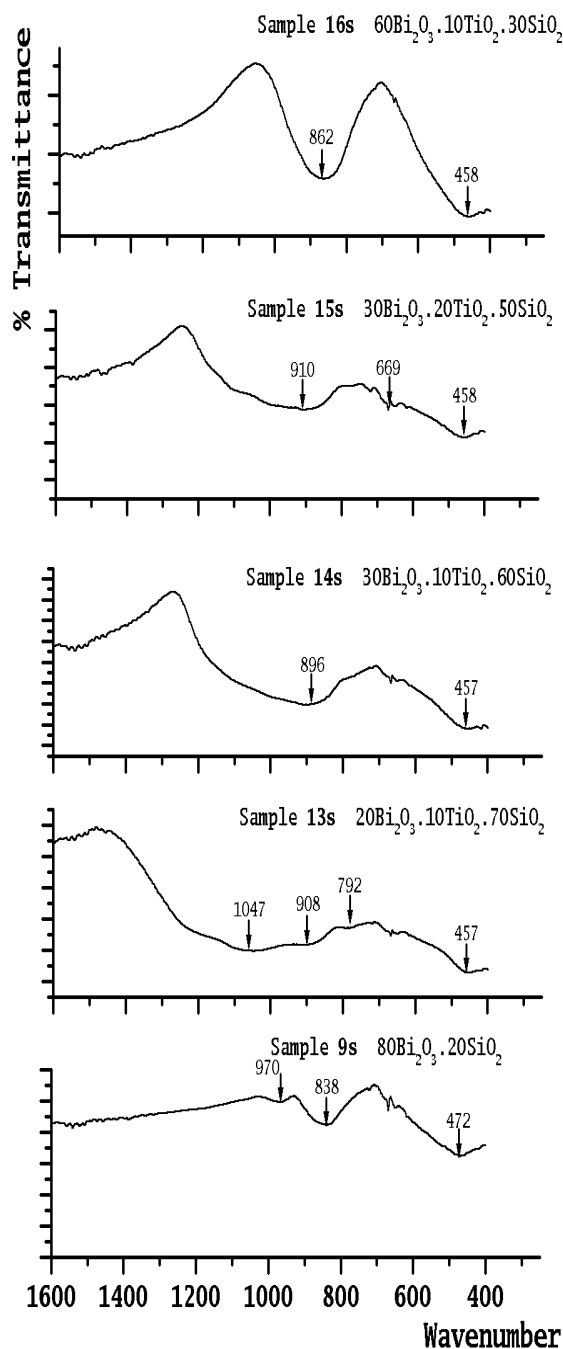


Участието на TiO_2 в стъклата води до промени във високочестотната област на спектъра, а именно трептенията обхващат по-широк честотен интервал с максимуми около 900-1030 cm^{-1} . Тази особеност в спектъра може да се разглежда като резултат от образуване на Si-O-Ti връзки. По аналогия със спектрите на бинарните стъкла SiO_2 - TiO_2 може да се приеме, че титанът участва в мрежата като мрежообразувател с четворна координация спрямо кислорода, когато неговата концентрация е под 20 mol%. Друга особеност е, че намаляването на бисмута и увеличаването на силиция води до увеличаване на полимеризацията, което се свързва със засилване на интензитета ивицата 1047 cm^{-1} (13s).

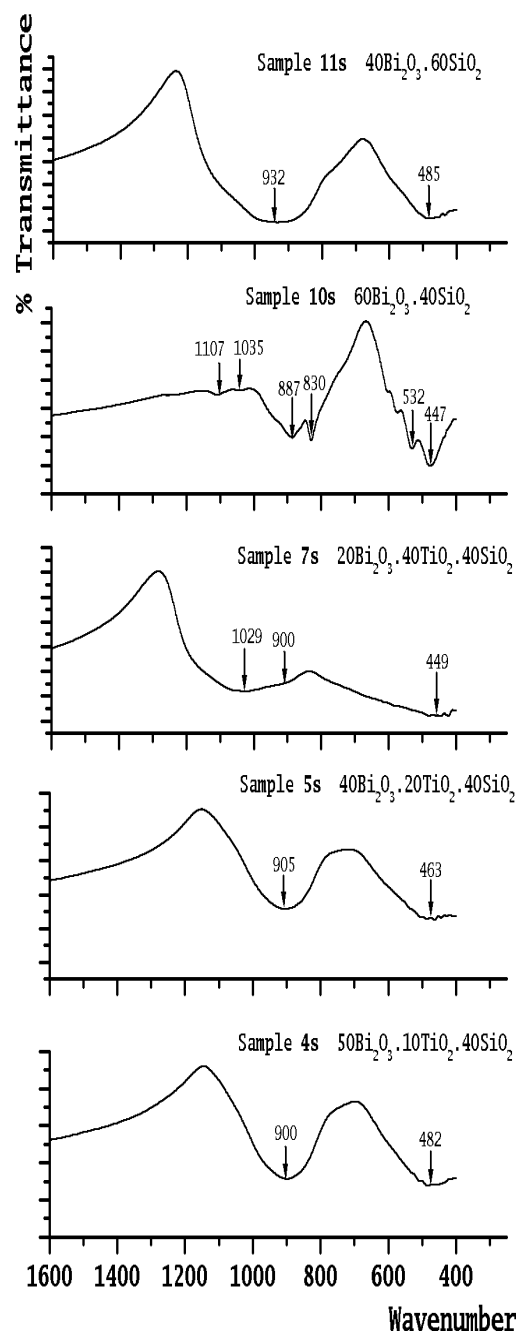
Фиг. 9. IR на избрани образци от системата Bi_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 .

Спектърът на това стъкло е комплексен, защото ивиците около 800 cm^{-1} отговарят на симетрични валентни колебания на SiO_4 групи, а тези при 450 cm^{-1} – на деформационни колебания на SiO_4 тетраедъра, но в същата област са и трептенията на BiO_6 единиците. Същото твърдение може да се направи и за образци, в които съдържанието на SiO_2 е от 50 - 70 mol%, тъй като в спектрите им се съдържат ивици над 1000 cm^{-1} . Това означава, че в аморфната матрица се наблюдава ясна тенденция

към omрежване чрез формиране на Si-O-Si мостови връзки между структурните единици.



Фиг. 10. IR спектри на избрани образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$.



Фиг. 11. IR спектри на избрани образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$.

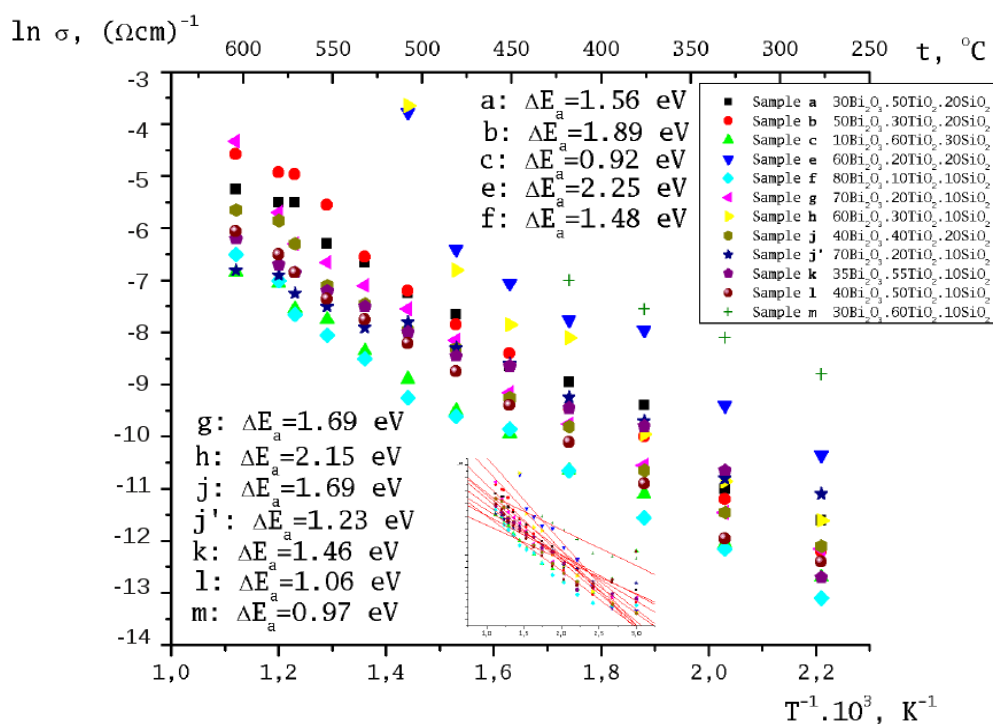
Спектрите на образци 9s и d, в които преобладават кристалните селенитни фази (идентифицирани, според анализа на дифрактограмите на фигури 5 и 6), са сложни и за тях е характерно, че са изградени от MO_4 тетраедри и BiO_n полиедри. Тези структури могат да се разглеждат като производни на $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ^{С. Радаев, В. Симонов, (1992)...}. Като пример за идеална селенитна структура може да се посочи $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. В останалите случаи, особено когато участват по-крупни йони, какъвто е Ti, е възможно да

възникне напрежение, чието премахване става чрез възникване на дефектни тетраедри MO_4 (с отсъствие на кислород)^{C. Радаев, В. Симонов, (1992)...}. Дефинирането на стехиометричните селенити може да се направи за случаите, когато Bi е свързан с необходимия брой O йони и с типичната му свободна електронна двойка. Като нестехиометрични се дефинират тези селенити, които имат недостиг (суб-стехиометрични) или излишък (супер-стехиометрични) на O йони в решетката^{M. Valant, D. Suvorov (2002)...}. На основата на горепосочените данни ще бъдат интерпретирани данните от спектрите на образците 9s и d. В спектъра на 9s се наблюдават три ивици около 470 cm^{-1} , 838 cm^{-1} и 970 cm^{-1} . Имайки предвид кристалографската особеност на този стъклокристален образец, съдържащ основно фазата $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, ивиците около 870 cm^{-1} и 432 cm^{-1} могат да се отнесат към колебанията на Bi-O връзките в различните деформирани полиедри, докато ивицата при 970 cm^{-1} може да се отнесе към колебанията на изолирани SiO_4 групи в решетката. В спектъра на образца d, в който кристализира основно фазата $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, е по-различен от този на 9s, независимо че се формира фаза с подобна кристалографска структура. Особеността в случая е наличието на една слаба ивица около 1000 cm^{-1} , която може да бъде отнесена към асиметричните валентни колебания на тетраедри, в които съществуват Si-O-Si мостови връзки. Този факт може да се интерпретира като указание за формиране на втора фаза с високо съдържание на SiO_2 , която не е регистрирана при рентгенова дифракция, поради малко количество или поради участие във формирането на аморфна стъкловидна фаза.

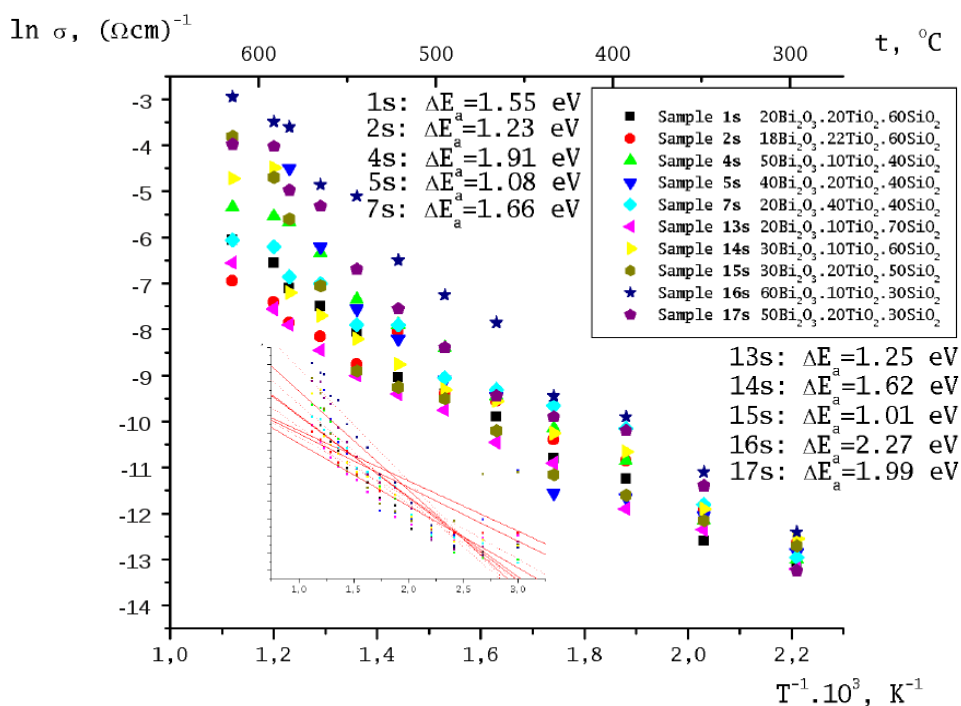
Електрични свойства на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

Определяне на специфичното обемно съпротивление, в зависимост от температурата бе направено за всички изследвани образци (стъкловидни и кристални) от системата, което даде възможност да се изчисли енергията на активация, представена на фиг. 12 а) и б).

При съдържание на SiO_2 в образците в границите от 10 до 70 mol% енергията на активация варира от 0.92 до 2.27 eV (фиг. 12 а) и б)). Трудно е да се направи по-прецизна интерпретация на резултатите, тъй като при стъклокристалните състави проводимостта ще зависи от вида на кристалните фази, количественото им съотношение, както и от съдържанието на стъкловидната фаза.



a)



b)

Фиг. 12. а) и б) Арениус плот на избрани образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Проводимостта също така може да бъде различна в зависимост от възможната ориентация на кристалите (наличие на текстура). Така че получените стойности могат да се разглеждат като едно първо приближение за определяне на

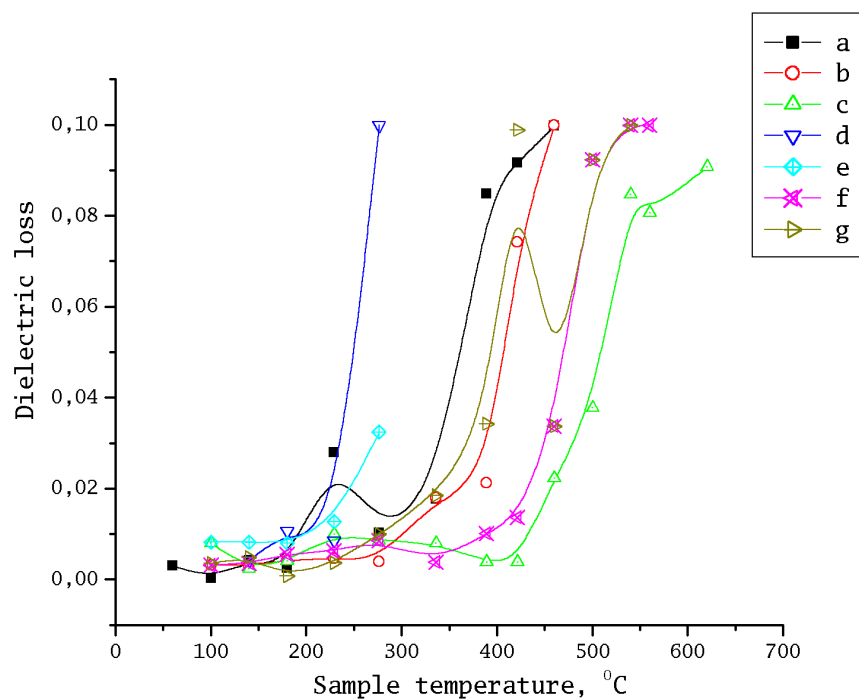
проводимостите и енергиите на активация на съставите, а получените данни могат да бъдат използвани като база за бъдещи изследвания, свързани със създаване на конкретни материали с предварително зададен механизъм, чрез който се осъществяват транспортните процеси (р-тип, п-тип, анионна проводимост).

На база данните от UV-Vis (фиг. 8) анализите за избрани образци беше пресметната оптичната ширина на забранената зона (ΔE_{opt}) според граничната дължина на вълната $\lambda_{\text{cut off}}$, определена чрез абсорбционения ръб на спектрите (таблица 4). Както се вижда от фигура 12 а) и б) и таблица 4, съответните стойности за термичната енергия на активация (ΔE_a) и оптичната ширина на забранената зона са близки. Получените различия за някои образци могат да се отнесат към различния характер на активация на проводимостта, както и към наличието на различни типове проводимост (електронна, смесена или йонна), което оказва особено влияние при термично активираната проводимост.

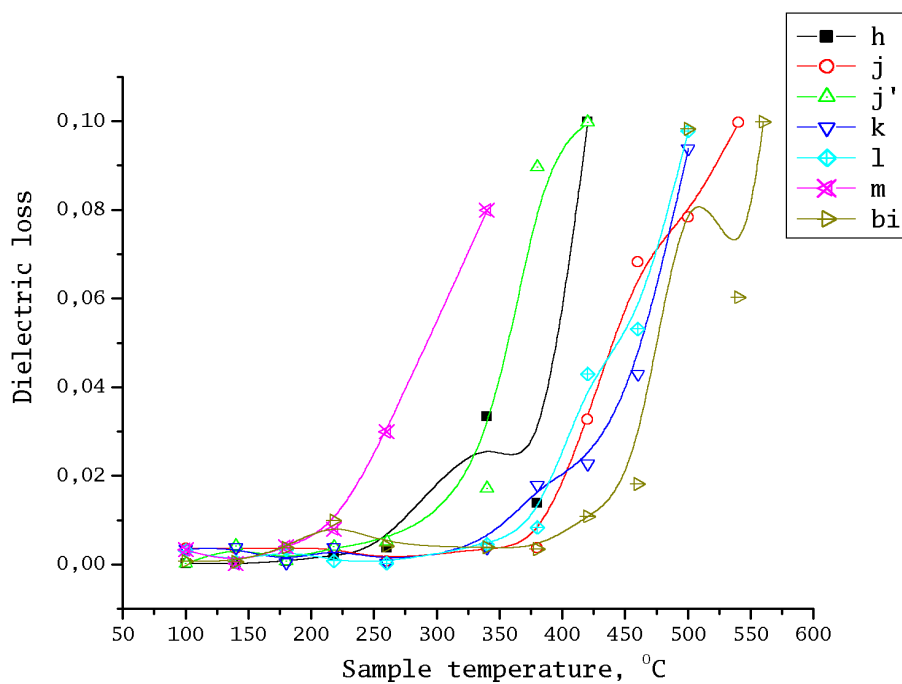
Таблица 4. Изчислени стойности на оптичната ширина на забранената зона на база данните от UV-Vis спектъра от фиг. 8.

Индекс на пробата	$\lambda_{\text{cut off}}$, nm	ΔE_{opt} , eV	ΔE_a , eV
a	475	2,62	1,56
b	466	2,67	1,89
j	453	2,74	1,69
e	456	2,73	2,25
4s	465	2,67	1,91
5s	439	2,83	1,08
13s	622	2,00	1,25
16s	453	2,74	2,27
17s	450	2,76	1,99

Температурни зависимости на диелектричните загуби са представени на фигура 13 а) и б) и 14 а) и б). Всички синтезирани материали в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ показват ниски загуби до около 200 °C.

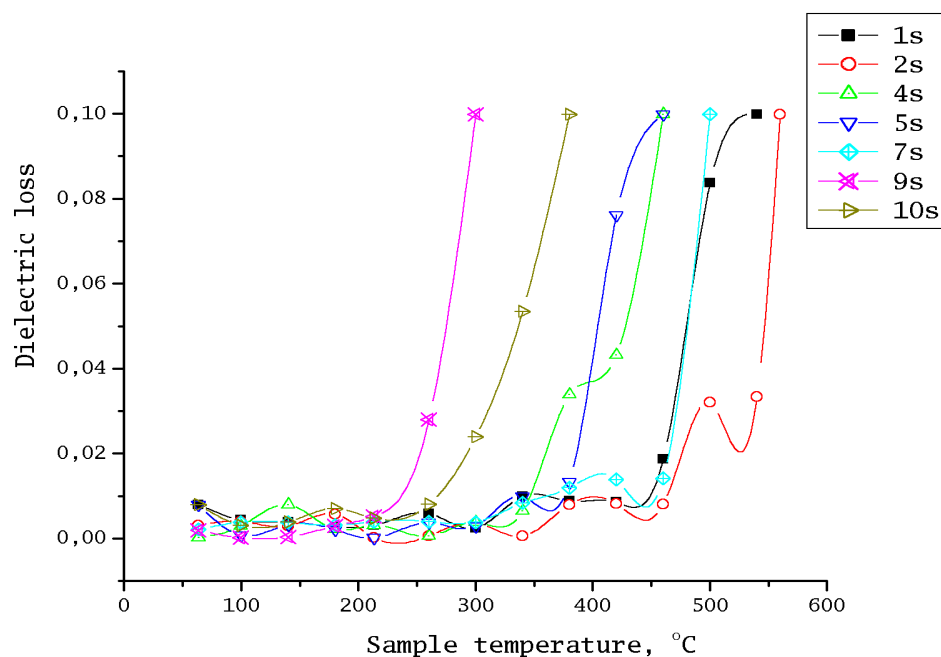


a)

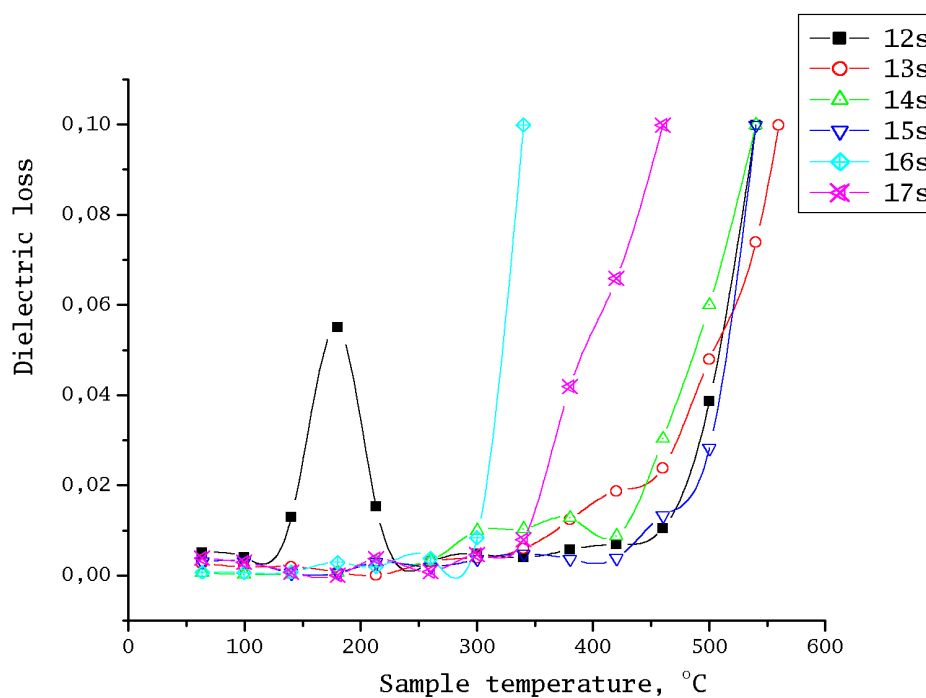


b)

Фиг. 13. Диелектрични загуби в зависимост от температурата
 а) за образци със състави: $30\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$ (Образец а),
 $50\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$ (Образец б), $10\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2.30\text{SiO}_2$ (Образец с),
 $70\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$ (Образец д), $60\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$ (Образец е),
 $80\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$ (Образец ф), $70\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$ (Образец г),
 б) за образци със състав: $60\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$ (Образец h),
 $40\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$ (Образец j), $70\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$ (Образец j'),
 $35\text{Bi}_2\text{O}_3.55\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$ (Образец k), $40\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$ (Образец l),
 $30\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$ (Образец m), $40\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2$ (Образец bi).



a)



b)

Фиг. 14. Диелектрични загуби в зависимост от температурата за образци със състави: а) $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 60\text{SiO}_2$ (**Образец 1s**), $18\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{TiO}_2 \cdot 60\text{SiO}_2$ (**Образец 2s**), $50\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$ (**Образец 4s**), $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$ (**Образец 5s**), $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$ (**Образец 7s**), (**Образец 9s**), $60\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2$ (**Образец 10s**), б) за образци със състави: $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{SiO}_2$ (**Образец 12s**), $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2 \cdot 70\text{SiO}_2$ (**Образец 13s**), $30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2 \cdot 60\text{SiO}_2$ (**Образец 14s**), $30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (**Образец 15s**), $60\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2 \cdot 30\text{SiO}_2$ (**Образец 16s**), $50\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 30\text{SiO}_2$ (**Образец 17s**).

Последващото рязко нарастване на диелектричните загуби започва при различни температури за конкретните образци (от 200 °C до 500 °C). Това нарастване може да се отнесе към промяна в проводимостта, свързана с начало на пренос на различен тип заряди или възникването на определени релаксационни процеси, свързани с наличието на дефекти или фазови (доменни) стени, които да възпрепятстват това движение.

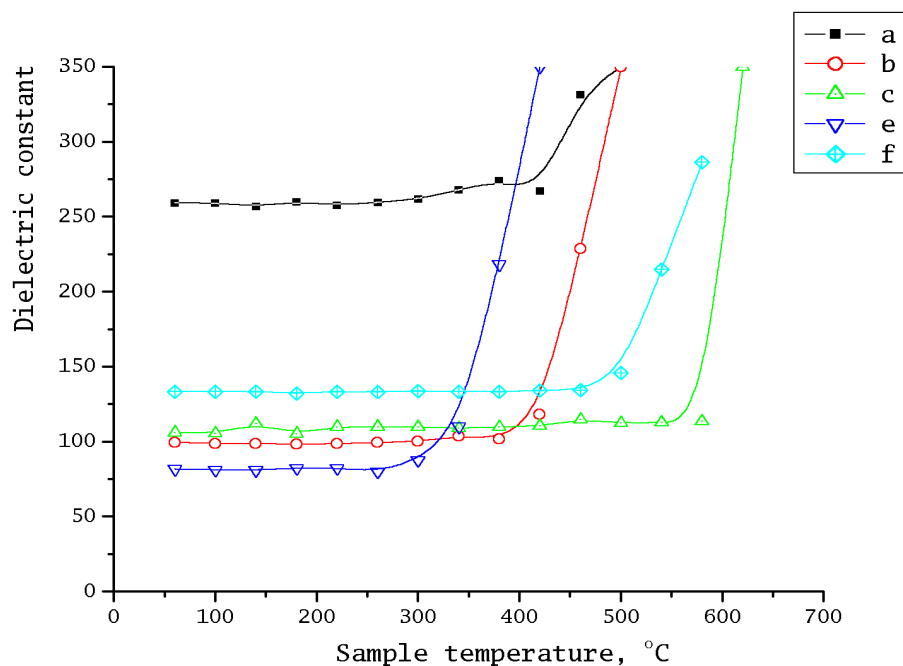
В таблицата по-долу са представени данни за температурата на увеличаване на диелектричните загуби в зависимост от състава (таблица 5). Прави впечатление, че в стъкловидните образци, които съдържат едно и също количество TiO_2 , увеличаването на SiO_2 за сметка на Bi_2O_3 води до изместване на $t_{\text{загуби}}$ със 100 °C (образци 4s, 16s и 15s, 17s). При постоянно съдържание на Bi_2O_3 , увеличаването на SiO_2 за сметка на TiO_2 също води до повишаване на $t_{\text{загуби}}$ (образци 4s, 17s). Сравняването на кристалните образци е по-трудно, тъй като за отделните изкристализирани фази, общия състав не е определящ. Най-общо може да се каже, че в образци, в които преобладават фазите $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (bi) и Bi_2SiO_5 (1s, 2s, 13s и c) се характеризират с най-високи стойности на $t_{\text{загуби}}$. Съставите, в които преобладава фазата $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ имат ниски стойности на $t_{\text{загуби}}$.

Таблица 5. Температура ($t_{\text{загуби}}$) на увеличаване на диелектричните загуби, в зависимост от състава.

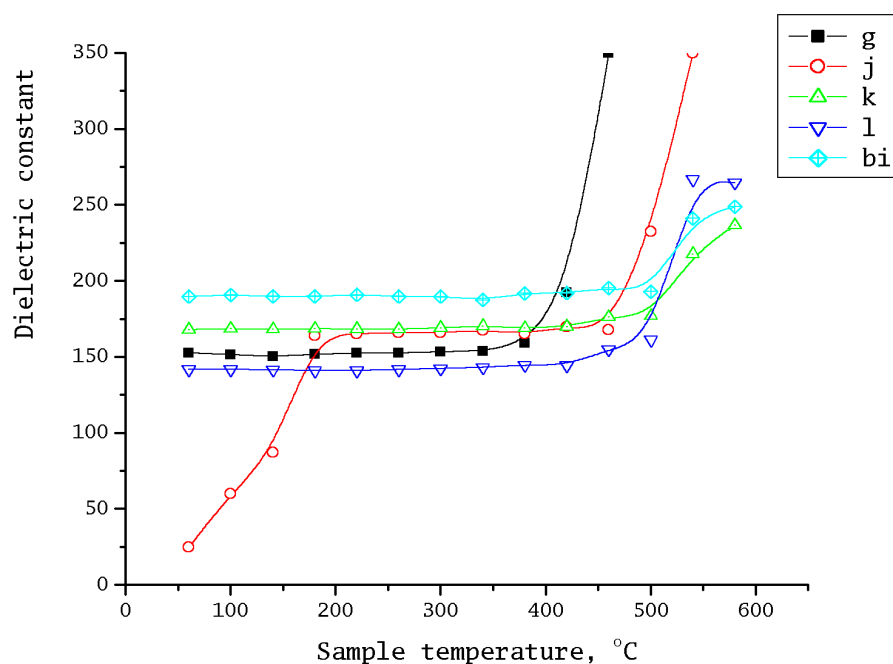
Индекс на пробата	Номинален състав	Фазов състав	$t_{\text{загуби}}$ °C
a	$30\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	Стъкло	200
b	$50\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	δ - Bi_2O_3 , Bi_2SiO_5	350
c	$10\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2.30\text{SiO}_2$	δ - Bi_2O_3 , Bi_2SiO_5	450
d	$70\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	200
e	$60\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	200
f	$80\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Bi_2SiO_5	400
g	$70\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Bi_2SiO_5	350
h	$60\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, δ - Bi_2O_3	250
j	$40\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	350
j'	$20\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$	δ - Bi_2O_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	300
k	$35\text{Bi}_2\text{O}_3.55\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$	δ - Bi_2O_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	450
l	$40\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$	δ - Bi_2O_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	350

m	30Bi₂O₃.60TiO₂.10SiO₂	δ- Bi₂O₃, Bi₄Ti₃O₁₂	200
bi	40Bi₂O₃.60TiO₂	Bi₄Ti₃O₁₂	425
1s	20Bi₂O₃.20TiO₂.60SiO₂	Bi₂SiO₅	450
2s	18Bi₂O₃.22TiO₂.60SiO₂	Bi₂SiO₅	500
4s	50Bi₂O₃.10TiO₂.40SiO₂	Стъкло	400
5s	40Bi₂O₃.20TiO₂.40SiO₂	Стъкло	400
7s	20Bi₂O₃.40TiO₂.40SiO₂	Стъкло	450
9s	80Bi₂O₃.20SiO₂	Стъкло + Bi₂₄Si₂O₄₀	250
10s	60Bi₂O₃.40SiO₂	Стъкло	250
12s	20Bi₂O₃.80SiO₂	Стъкло	150
13s	20Bi₂O₃.10TiO₂.70SiO₂	Bi₂SiO₅	450
14s	30Bi₂O₃.10TiO₂.60SiO₂	Стъкло + Bi₂SiO₅ δ- Bi₂O₃	450
15s	30Bi₂O₃.20TiO₂.50SiO₂	Стъкло	450
16s	60Bi₂O₃.10TiO₂.30SiO₂	δ- Bi₂O₃, Bi₂SiO₅	300
17s	50Bi₂O₃.20TiO₂.30SiO₂	Стъкло	350

На следващите две фигури са представени температурните зависимости на диелектричната константа (ϵ_r) за избрани образци (фиг. 15 а) и б) и 16 а) и б)). В температурния диапазон, в който е проведено измерването (60 - 620 °C), се наблюдават незначителни изменения на ϵ_r до около 550 °C. След тази температура започва рязко покачване на ϵ_r , което може да се дължи на 1) началото на фероелектричен фазов преход, който е известно, че за фазата Bi₄Ti₃O₁₂ е при 675 °C^{E. C. Subbarao, (1962)...}, 2) релаксационни ефекти и 3) възникване на загуби от нарастване на проводимост. Стойностите на диелектричната константа варират от 130 до 200, като те са най-ниски за стъклата (образци 1s, 5s, 4s, 7s). В образци, в които преобладават фазите Bi₄Ti₃O₁₂ и δ-Bi₂O₃ стойностите на диелектричната константа (ϵ_r) нарастват (образци c, b, f, l) и са най-големи за образци, в които са регистрирани фазите Bi₂Ti₂O₇ + стъкло (образец а) и Bi₂SiO₅ + стъкло (образец 2s).

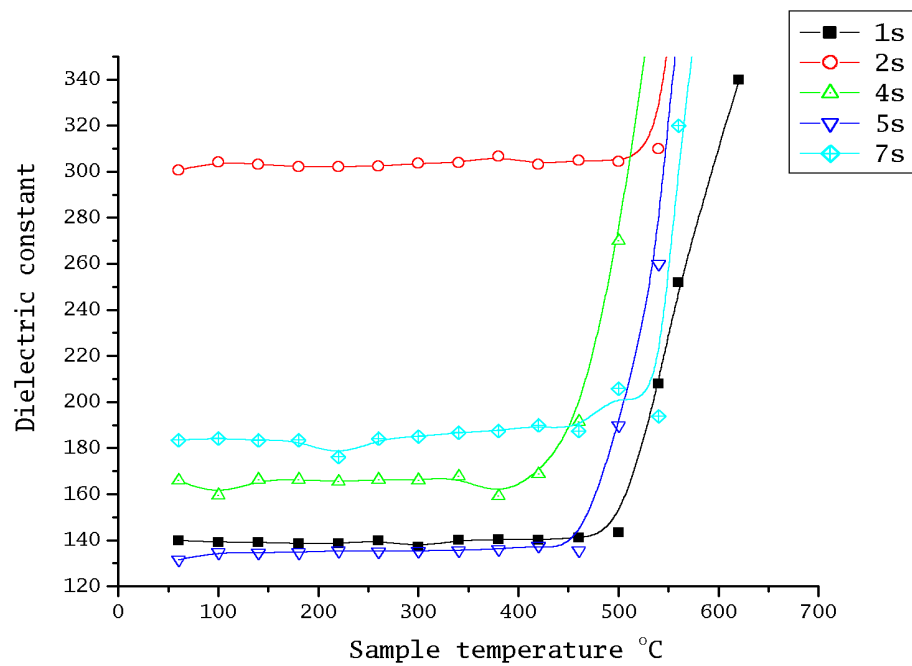


a)

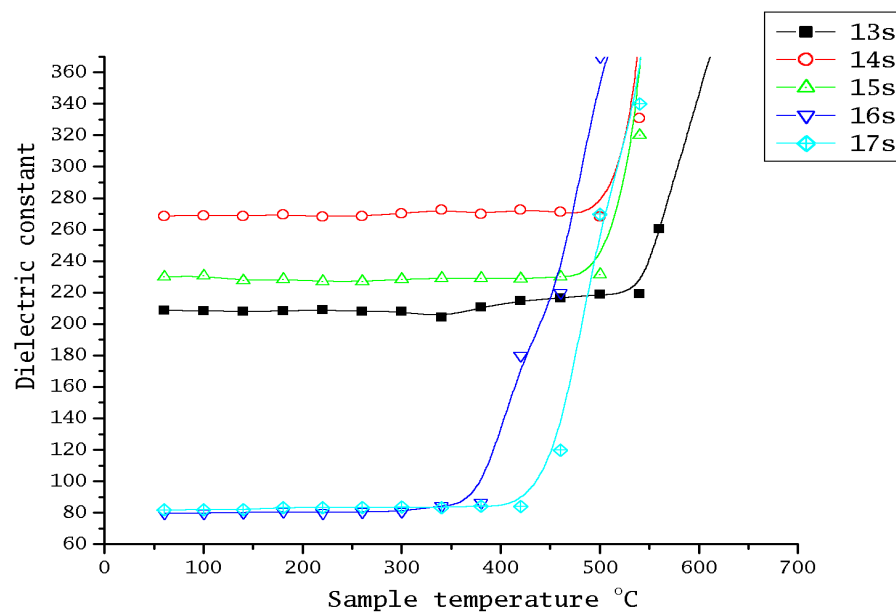


b)

Фиг. 15. Диелектрична константа в зависимост от температурата:
 а) за образци със състави $30\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$ (Образец а),
 $50\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$ (Образец б), $10\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2.30\text{SiO}_2$ (Образец с),
 $60\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$ (Образец е), $80\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$ (Образец ф),
 б) за образци със състави: $70\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$ (Образец г),
 $40\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2$ (Образец ж), $35\text{Bi}_2\text{O}_3.55\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$ (Образец к),
 $40\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2$ (Образец л), $40\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2$ (Образец би).



a)



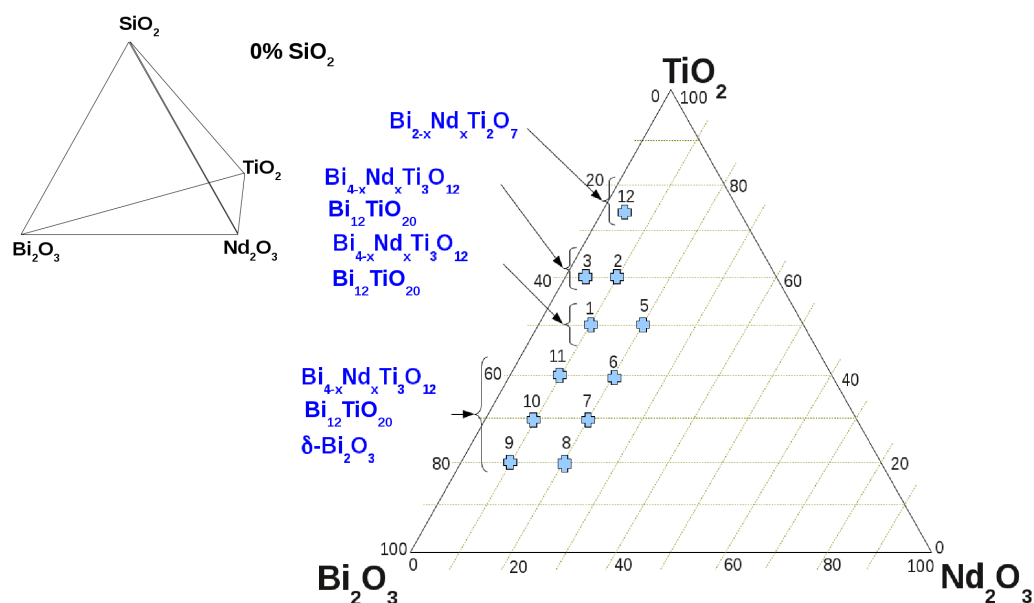
b)

Фиг. 16. Диелектрична константа в зависимост от температурата:

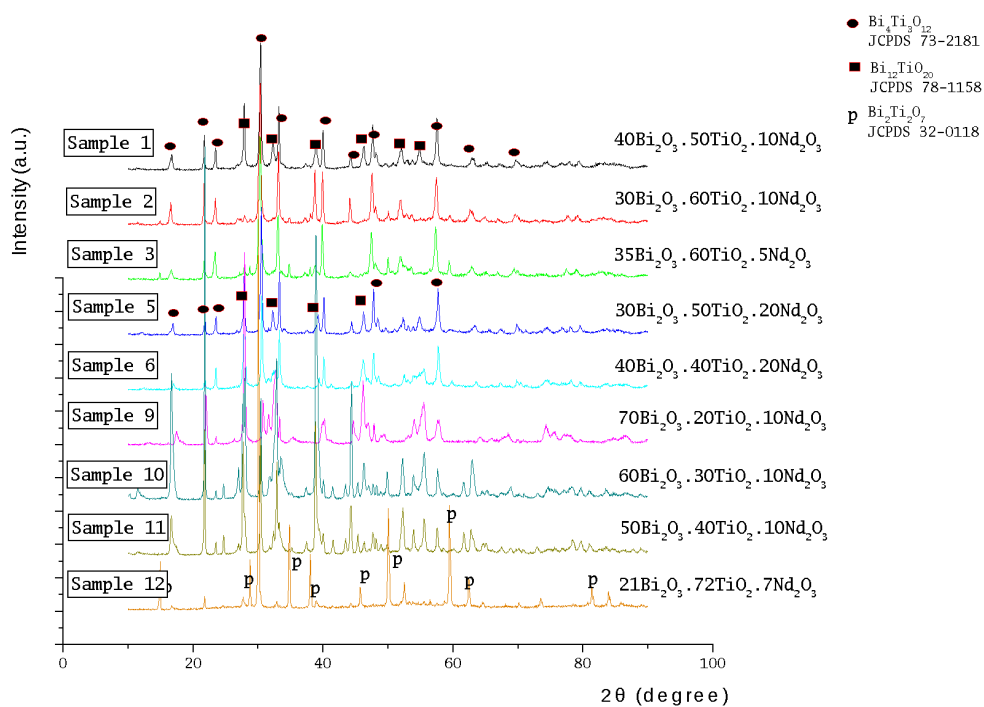
- а) за образци със състави $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 60\text{SiO}_2$ (**Образец 1s**),
 $18\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{TiO}_2 \cdot 60\text{SiO}_2$ (**Образец 2s**), $50\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$ (**Образец 4s**),
 $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$ (**Образец 5s**), $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$ (**Образец 7s**),
б) за образци със състави $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2 \cdot 70\text{SiO}_2$ (**Образец 13s**),
 $30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2 \cdot 60\text{SiO}_2$ (**Образец 14s**), $80\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (**Образец 15s**),
 $60\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2 \cdot 30\text{SiO}_2$ (**Образец 16s**), $50\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 30\text{SiO}_2$ (**Образец 17s**).

3.4. Фазообразуване на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Изследваните състави в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ са разположени в тройната диаграма (фиг. 17) и фазово характеризирани на таблица 6 и фиг. 18.



Фиг. 17. Синтезирани образци в тройната система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$.



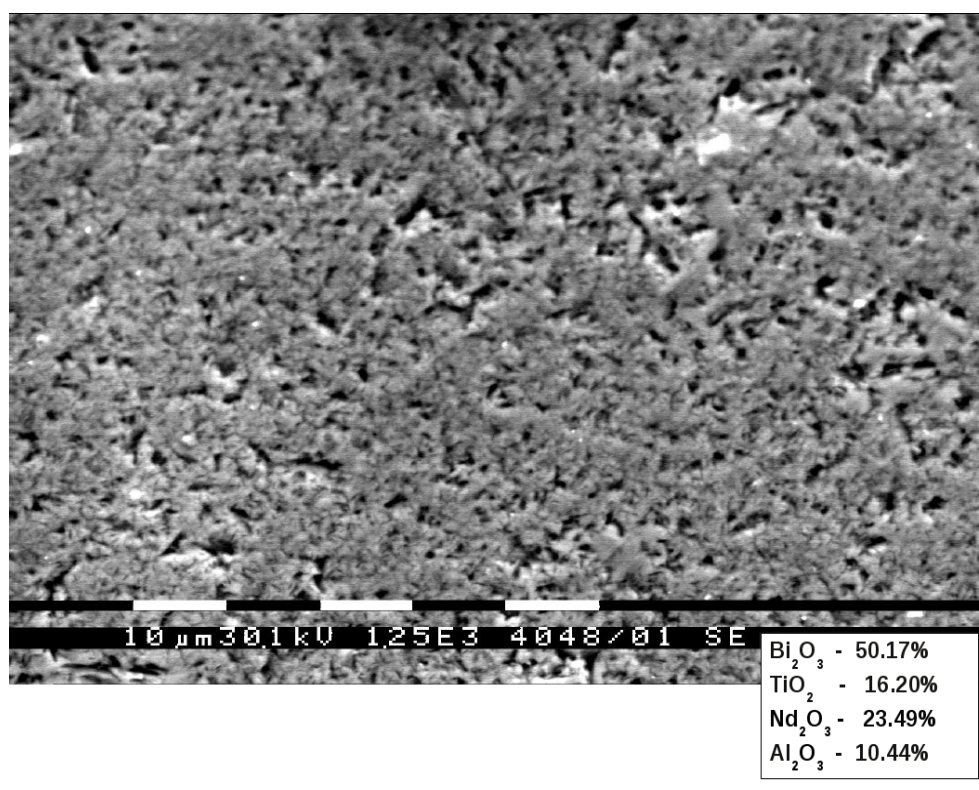
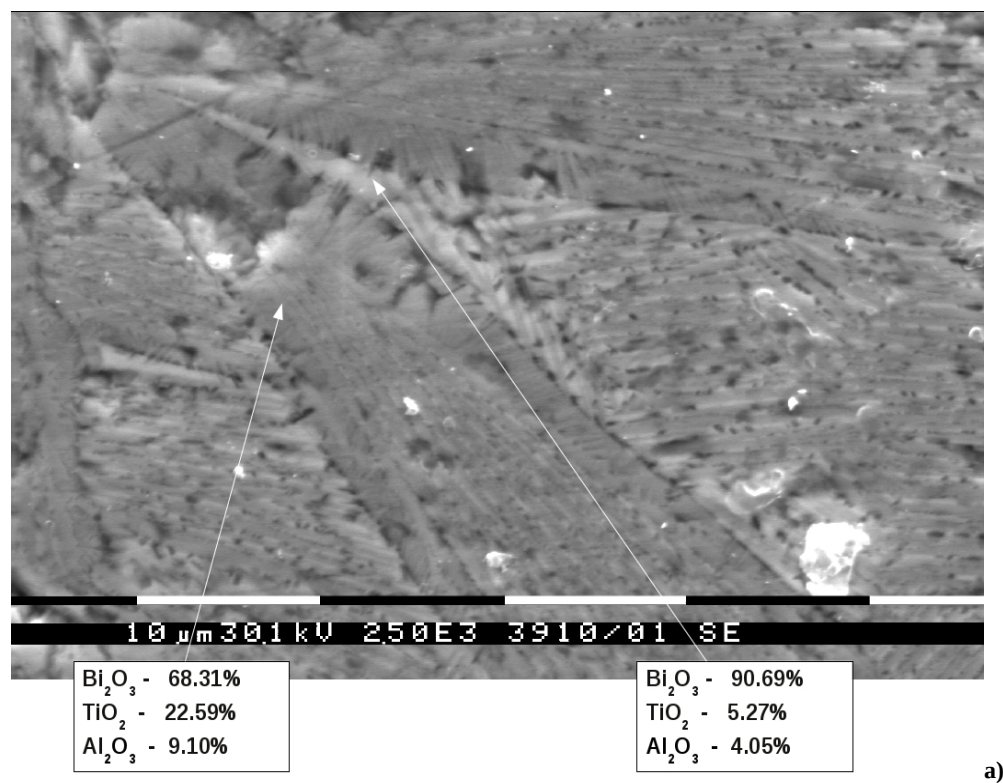
Фиг. 18. XRD на избрани състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

Таблица 6. Данни за фазовото характеризиране на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

Индекс на пробата	Номинален състав	Температура, време на топене	Микро-структура	Фазов състав, според XRD
1	$40\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 25 min	Кристали от стопилка	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$
2	$25\text{Bi}_2\text{O}_3.65\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 20 min		
3	$35\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2.5\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 20 min		
5	$30\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 25 min		
6	$40\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 25 min	Кристали спек	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
7	$50\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 25 min		$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
8	$60\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 40 min		
9	$70\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 30 min		
10	$60\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 15 min		
11	$50\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 10 min		
12	$21\text{Bi}_2\text{O}_3.72\text{TiO}_2.7\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 10 min	Кристали от стопилка	$\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$

Както показват дифрактограмите на фиг. 18, монофазен е единствено образец 12, при който се наблюдава образуването на пирохлорната фаза $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$. Останалите образци са полифазни, с участието на $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

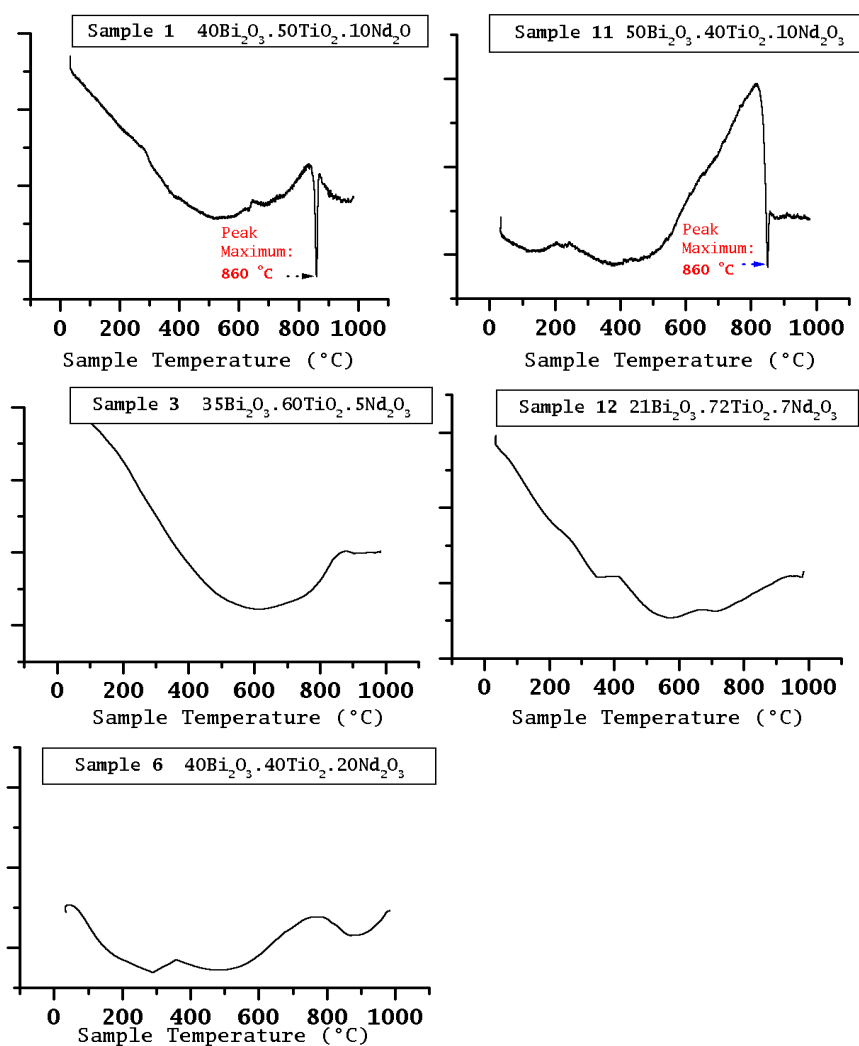
За установяване на микроструктурата бяха проведени SEM изследвания в съчетание с EDS анализ (фиг.19) на образци със състави $40\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 1**) и $30\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 5**). Данните за химичния състав показват, че в образците се формират кристали, отговарящи по състав на установените от XRD анализа (фиг.18) $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Наблюдава се формирането на добре обособени граници между отделните кристали. И в двата образца се регистрира присъствието на Al_2O_3 от 4 до 10 mol%, което е резултат от корозията на тигела.



Фиг.19. SEM микрографии и EDS данни на образци със състави:
 а) 40Bi₂O₃.50TiO₂.10Nd₂O₃ (**Образец 1**), стопен при 1450 °С (състав в точка),
 б) 30Bi₂O₃.50TiO₂.20Nd₂O₃ (**Образец 5**), стопен при 1450 °С (среден състав)

От направения термичен анализ на избрани състави (фиг.20) се вижда относително добрата термична стабилност до 860 °С (проби 1, 11). Ендотермичният

пик би могъл да се дължи на стапяне на фазата $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, (с температура на топене 875°C), което е характерно за образците 1 и 11. В тях има повишено съдържание на Bi_2O_3 и вероятно преобладаваща е силенитната фаза $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Отсъствието на ефекти на застъкляване и екзотермични ефекти (каквито бяха наблюдавани за системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$) е коствено доказателство, че получените образци (3, 6, 12) са кристални до около 1000°C .



Фиг. 20. DTA на образци със състав $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 1), $35\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{TiO}_2 \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 3), $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{TiO}_2 \cdot 20\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 6), $50\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{TiO}_2 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 11), $21\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 72\text{TiO}_2 \cdot 7\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 12)

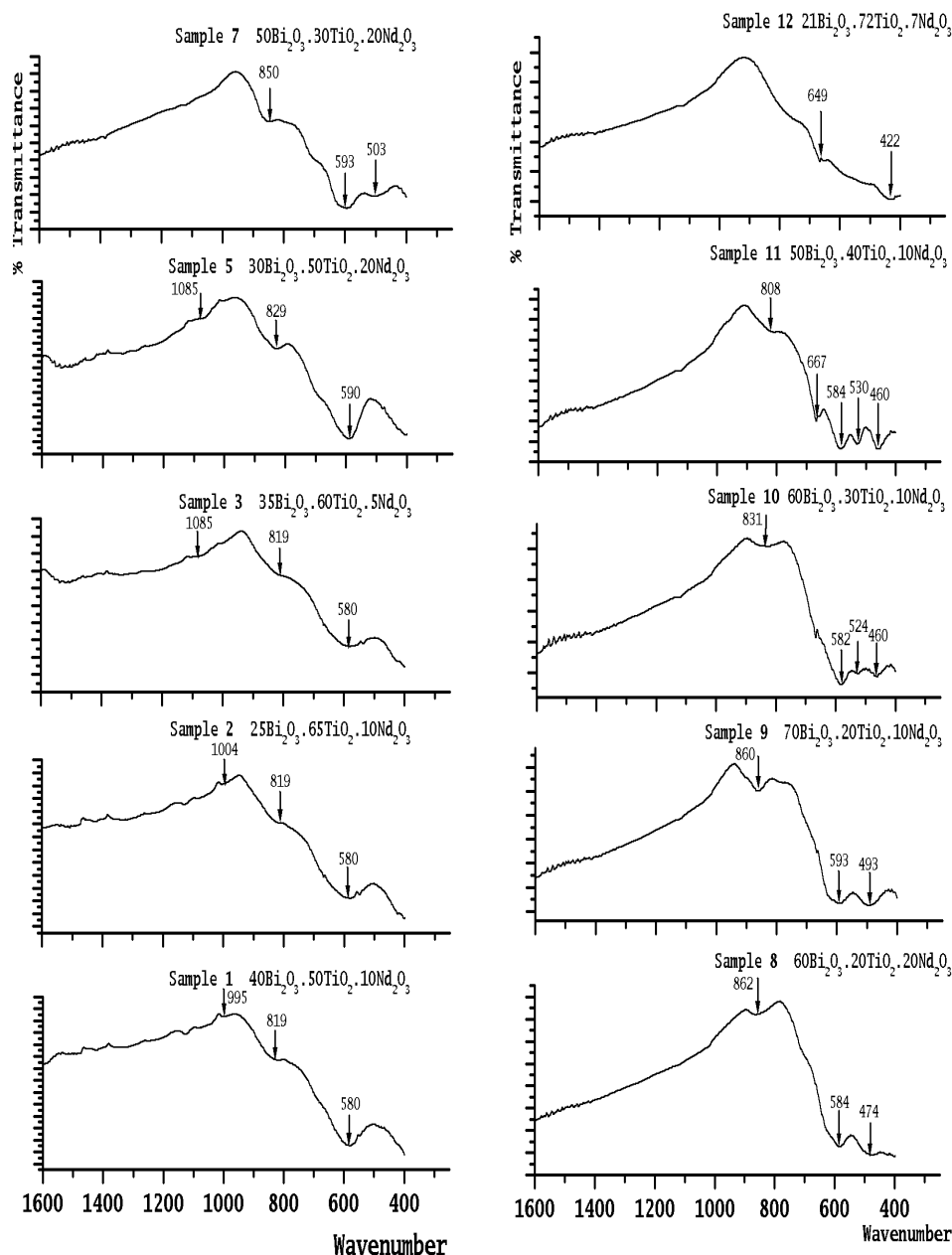
Изследване на структурата на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ с инфрачервена спектроскопия

По аналогия с направените анализи на IR спектри за системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, е направено отнасяне на характеристичните абсорбционни ивици в тройната система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Тъй като в тази система не се наблюдава стъклообразуване и съставите са полифазни, IR анализът (фиг. 21) може да се разглежда като допълнение към данните от рентгенофазовия анализ. Единственият монофазен състав е 12 и неговият спектър се характеризира със силна абсорбция при около 420 cm^{-1} . Този състав отговаря на пирохлорната фаза $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, чиято структура се характеризира с TiO_6 октаедри, които образуват пръстени, между неподредените BiO_n вериги. Връзките Bi-O са къси (от порядъка на $2.01\text{ \AA}$) и ивицата при 420 cm^{-1} може да се отнесе към трептенията на BiO_n веригите, а втората ивица при 650 cm^{-1} - към трептенията на TiO_6 октаедрите. Във всички образци, в които преобладава кристалната фаза $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, основните ивици са около 820 cm^{-1} и 580 cm^{-1} . Прави впечатление, че участието на Nd в структурата на $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ фазата води до изместване на характерните ивици от 820 cm^{-1} до 860 cm^{-1} , което се наблюдава при спектри на състави, съдържащи 20 mol% Nd_2O_3 (образци 7 и 8). Същевременно, при едно и също съдържание на Nd_2O_3 , когато расте съдържанието на Bi_2O_3 за сметка на TiO_2 (образци 9, 2), ивицата при 820 cm^{-1} също се измества до 860 cm^{-1} . Обяснението на този ефект може да се даде от следните два модела:

1. В единия случай, заместването на Bi с Nd води до заздравяване на връзките във фазата $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, което е свързано с изместване на честотата на колебанията към по-големи вълнови числа (от 820 cm^{-1} до 860 cm^{-1}).

2. Според другата хипотеза, причината може да е в нарастването на количеството на фазата $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, която се характеризира с две интензивни ивици при около 860 cm^{-1} и 460 cm^{-1} , което се наблюдава в спектъра на образец (е) (фиг.9). Известно е, че в тази фаза, Nd не се разтваря^{M. Valant, A. Meden, D. Suvorov, (2004)...}.

От тези анализи може да се направи заключението, че по-вероятно отместването на горепосочените ивици да се дължи на особеностите в структурата на фазата $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

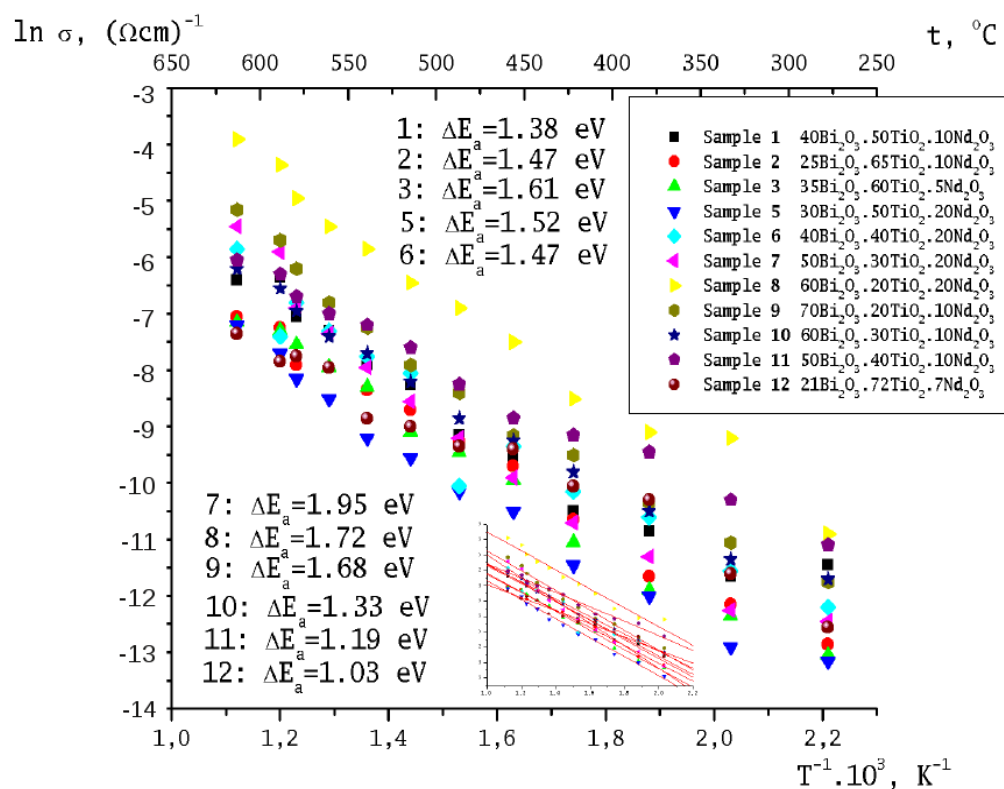


Фиг. 21. IR спектри на образци със състави:

40Bi₂O₃.50TiO₂.10Nd₂O₃ (**Образец 1**), 25Bi₂O₃.65TiO₂.10Nd₂O₃ (**Образец 2**),
 35Bi₂O₃.60TiO₂.5Nd₂O₃ (**Образец 3**), 30Bi₂O₃.50TiO₂.20Nd₂O₃ (**Образец 5**),
 40Bi₂O₃.40TiO₂.20Nd₂O₃ (**Образец 6**), 50Bi₂O₃.30TiO₂.20Nd₂O₃ (**Образец 7**),
 60Bi₂O₃.20TiO₂.20Nd₂O₃ (**Образец 8**), 70Bi₂O₃.20TiO₂.10Nd₂O₃ (**Образец 9**),
 60Bi₂O₃.30TiO₂.10Nd₂O₃ (**Образец 10**), 50Bi₂O₃.40TiO₂.10Nd₂O₃ (**Образец 11**),
 21Bi₂O₃.72TiO₂.7Nd₂O₃ (**Образец 12**)

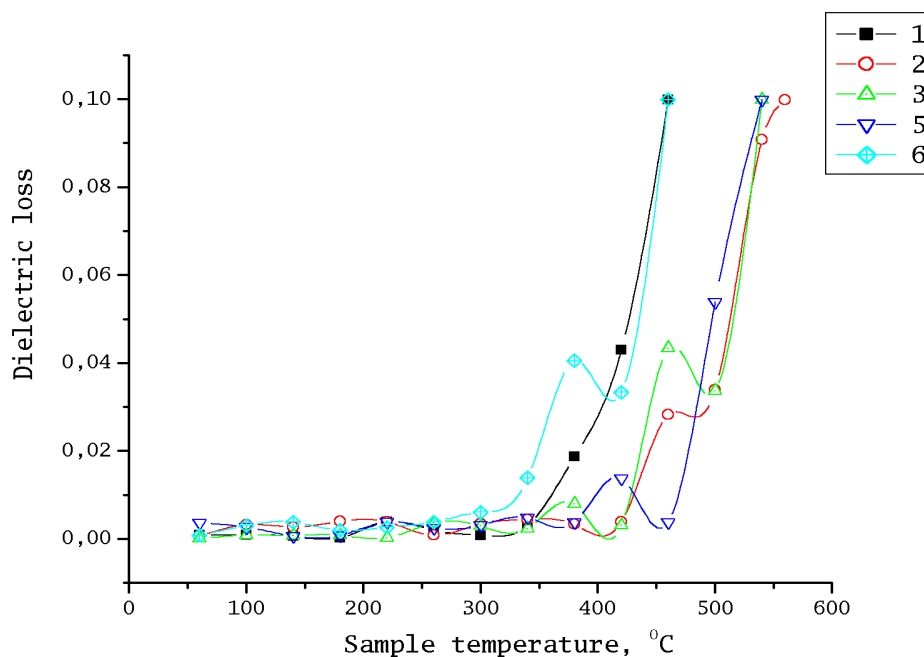
Електрични свойства на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Определянето на съпротивлението в зависимост от температурата бе направено за всички изследвани образци от системата и беше изчислена енергията на активация, както е представено на фиг. 22. Установено бе, че добавянето на Nd_2O_3 към бисмутовия титанат увеличава енергията му на активация от 1 eV до стойности в интервала от 1.19 eV до 1.95 eV, което е свързано с намаляване на броя на кислородните ваканции, които са типични за Bi-O връзката. Варирането на съдържанието на TiO_2 вероятно води до промяна на енергията на активация (образци 6 и 7), което кореспондира с относителната промяна на фазовия състав. Възможно е процесите на проводимост да имат по-сложен характер, заради полифазния характер на образците, наличието на доменни стени и липсата на ориентация.

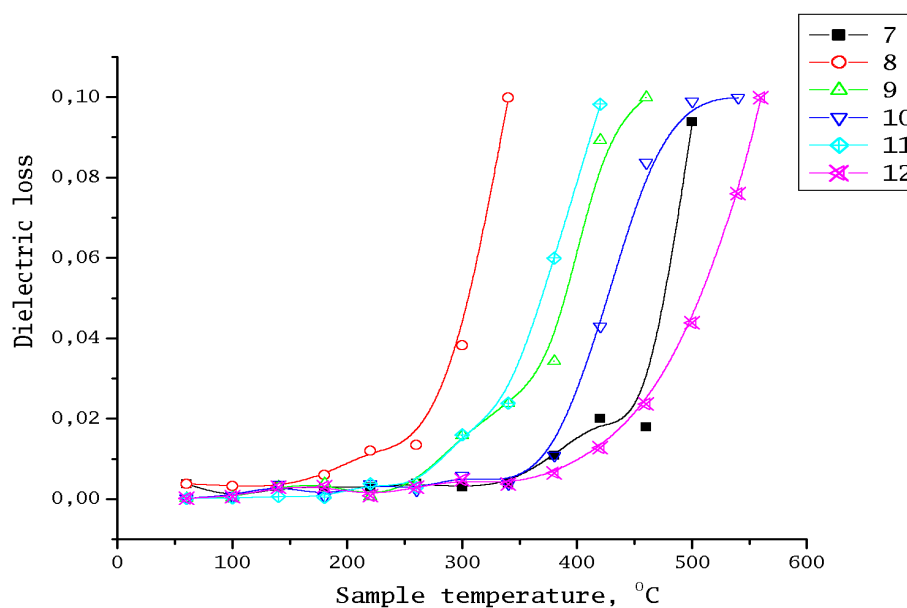


Фиг. 22. Арениус плот за избрани образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

Синтезираните материали с добавка Nd_2O_3 показват ниски диелектрични загуби до около 400 °C (фиг. 23 а) и б)) за разлика от тези с SiO_2 , чиято област с ниски загуби е до 200 °C. Последващото рязко нарастване на диелектричните загуби в зависимост от всеки конкретен изследван образец, стартира в температурен диапазон от 400 °C до 500 °C.



a)



b)

Фиг. 23. Диелектричните загуби в зависимост от температурата:
 а) за образци със състав: $40\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 1**),
 $25\text{Bi}_2\text{O}_3.65\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 2**), $35\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 3**),
 $30\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 5**), $40\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 6**),
 б) за образци със състав: $50\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 7**),
 $60\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 8**), $70\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 9**),
 $60\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 10**), $50\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 11**),
 $21\text{Bi}_2\text{O}_3.72\text{TiO}_2.7\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 12**)

Обичайно това нарастване може да се отнесе към промяна в проводимостта, свързана с начало на пренос на заряди или възникването на определени релаксационни

процеси, свързани с наличието на дефекти или фазови (доменни) стени, които да възпрепятстват това движение. В таблица 7 са представени данни за температурите на рязко увеличаване на диелектричните загуби ($t_{\text{загуби}}$), в зависимост от състава.

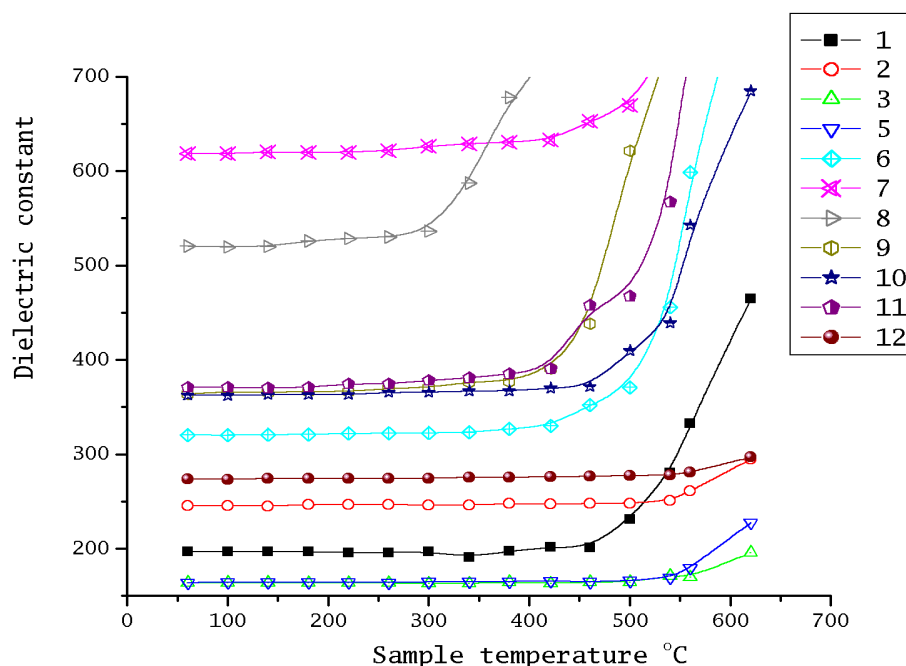
Таблица 7. Температури на рязко увеличаване на диелектричните загуби ($t_{\text{загуби}}$) в зависимост от състава.

Индекс на пробата	Номинален състав	Фазов състав	$t_{\text{загуби}}, ^\circ\text{C}$
1	$40\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	400
2	$25\text{Bi}_2\text{O}_3.65\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	500
3	$35\text{Bi}_2\text{O}_3.60\text{TiO}_2.5\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	500
5	$30\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	500
6	$40\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	450
7	$50\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	450
8	$60\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.20\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	300
9	$70\text{Bi}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	400
10	$60\text{Bi}_2\text{O}_3.30\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	400
11	$50\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	300
12	$21\text{Bi}_2\text{O}_3.72\text{TiO}_2.7\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$	450

Може да се забележи, че наличието на фазата $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ намалява температура на рязко увеличаване на диелектричните загуби с около 50°C за образци 6, 7, с около 100°C за образци 9,10 и до около 150°C за образци 8, 11.

На фигура 24 са представени температурните зависимости на диелектричната константа, чийто стойности остават в границите от 150 до 630 в температурния интервал от 60°C до около 600°C . Образци 9, 10, 11 показват сравнително близки стойности на диелектричната константа, вероятно поради еднаквото количество участващ Nd_2O_3 (10 mol % в номиналния състав). При сравняване на образци 5 и 6 прави впечатление, че при еднакво количество на Nd_2O_3 (20 mol%) и увеличаване на Bi_2O_3 с 10 mol% за сметка на TiO_2 се появява фазата $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и диелектричната константа нараства от 150 на 320. На

фиг. 24 е показано, че полифазните образци, в които се наблюдават и трите фази (δ - Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), като правило са с високи стойности на диелектричната константа - от 320 до 620 (образци 6, 7, 8, 9, 10, 11). Това може да се дължи на природата на възникване на диелектричните загуби и на релаксационни процеси, различни за различните участващи в образците кристални фази.



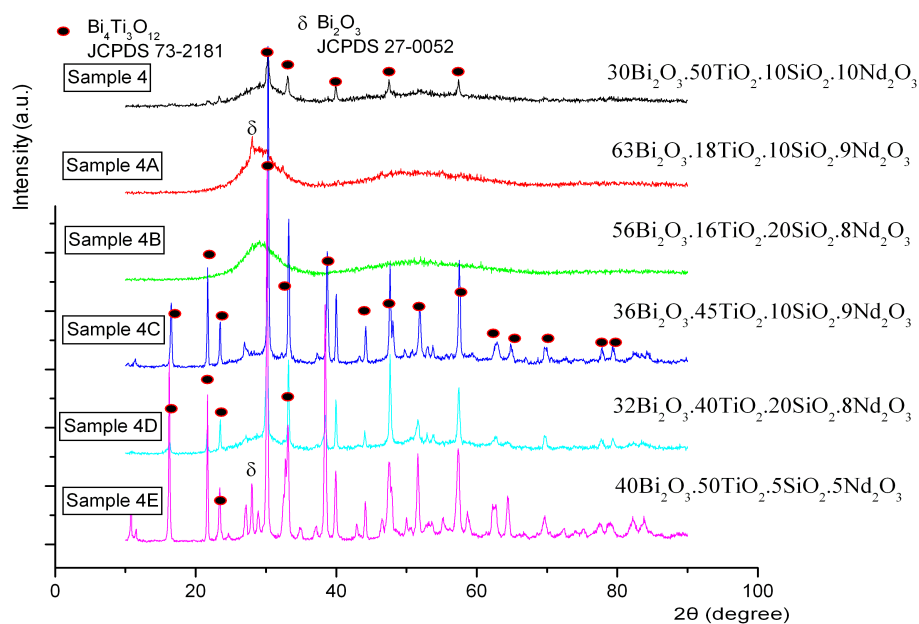
Фиг. 24. Диелектрична константа в зависимост от температурата за образци със състави: $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 1), $25\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 2), $35\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{TiO}_2 \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 3), $30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 20\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 5), $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{TiO}_2 \cdot 20\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 6), $70\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 9), $60\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{TiO}_2 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 10), $50\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{TiO}_2 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 11), $21\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 72\text{TiO}_2 \cdot 7\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 12)

3.5. Фазообразуване на състави от системата Bi_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - Nd_2O_3

Изследваните състави в системата Bi_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - Nd_2O_3 са описани в таблица 8 и фазово характеризирани на фиг.25.

Таблица 8. Данни за фазово характеризиране на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

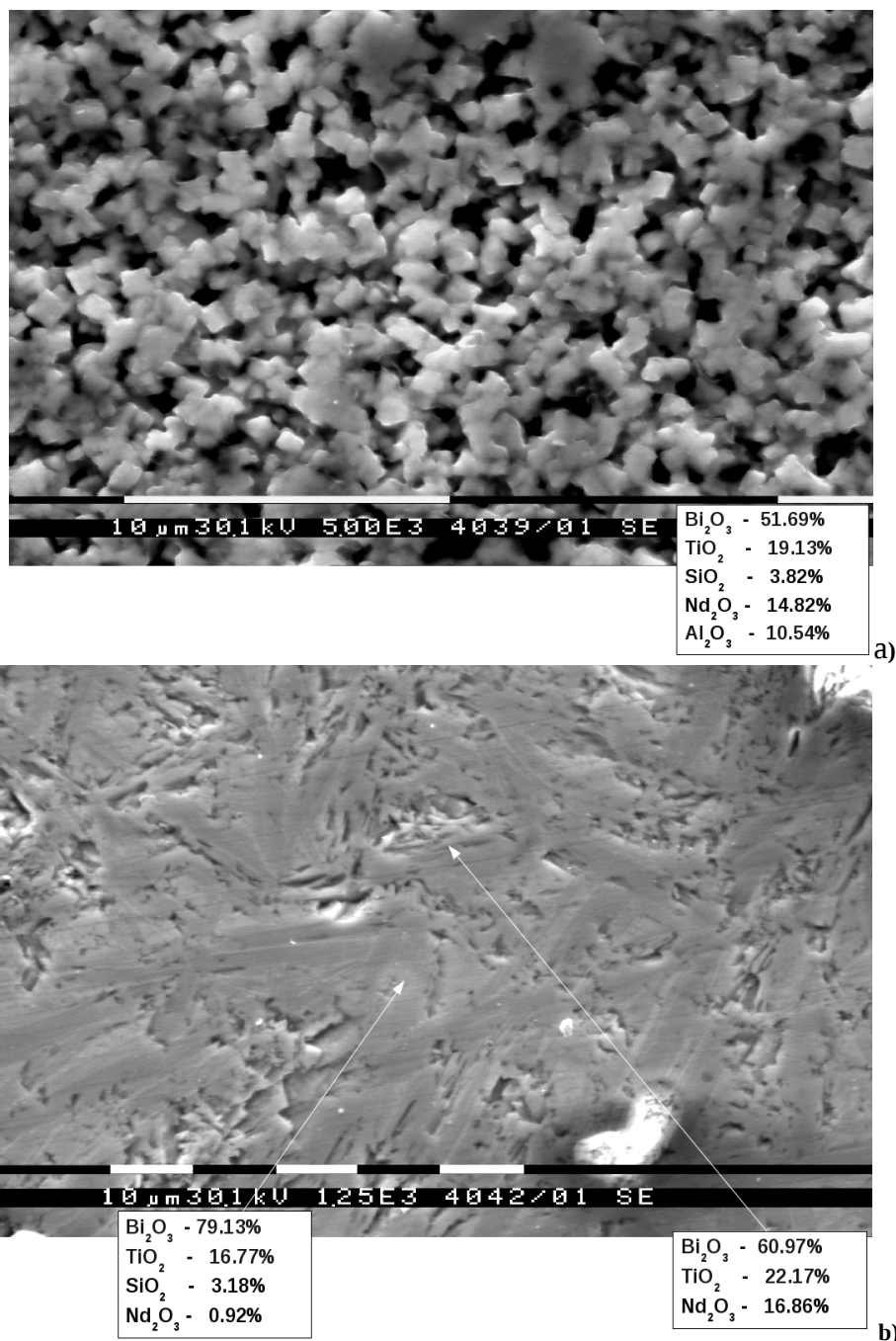
Индекс на пробата	Номинален състав	Температура, време на топене	Микро-структура	Фазов състав, според XRD
4	$30\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 50\text{TiO}_2\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 20 min	Стъкло и кристали	Стъкло + $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
4A	$63\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 18\text{TiO}_2\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 9\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 10 min	Стъкло	Стъкло
4B	$56\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 16\text{TiO}_2\cdot 20\text{SiO}_2\cdot 8\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 10 min	Стъкло	Стъкло
4C	$36\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 45\text{TiO}_2\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 9\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 10 min	Стъкло и кристали	Стъкло + $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
4D	$32\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 40\text{TiO}_2\cdot 20\text{SiO}_2\cdot 8\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 10 min	Стъкло и кристали	Стъкло + $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
4E	$40\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 50\text{TiO}_2\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3$	1450°C, 10 min	Кристали от стопилка	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$



Фиг. 25. XRD на избрани образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

На дифрактограмите на четирикомпонентните състави (фиг. 25) се вижда, че чрез еднократно топене и охлаждане със скорост 10^2 K/s, в зависимост от номиналния състав, са получени стъклокристални образци с участието на една кристална фаза - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (образец 4 и 4D), полифазни материали с участието на фазите $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (образци 4C и 4E), както и стъкловидни (рентгеноаморфни) - (образци 4A и 4B).

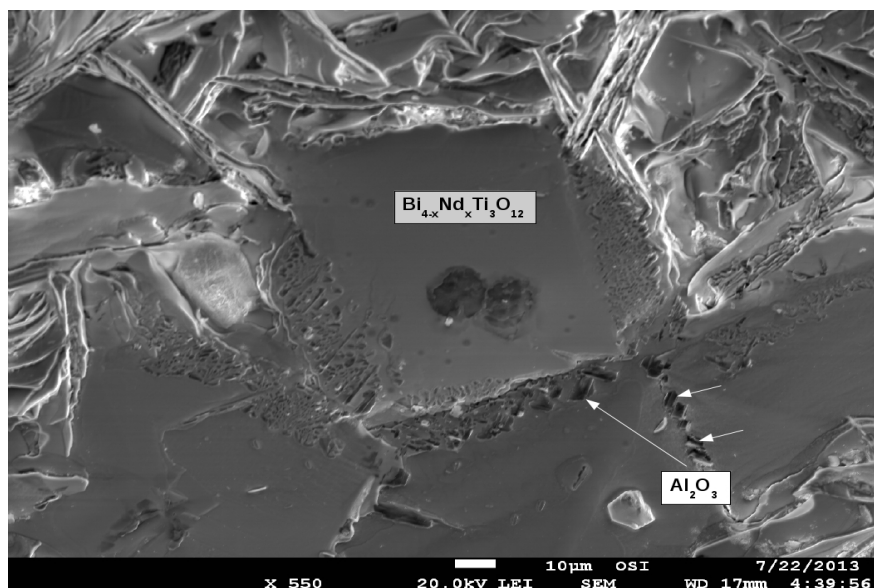
Направените SEM микрографии с EDS анализ на образци със състав: $30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 4**) и $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 4Е**) показаха, че в тях се формират кристали, отговарящи по състав приблизително на $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с участието на силикатно стъкло между кристалите, които данни са установени и от XRD анализа (фигури 25 и 26 а и b).



Фиг.26. SEM микрографии и EDS данни на образци със състави:
а) $30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 4**) стопен при 1450°C (определен среден химичен състав),
б) $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 4Е**) стопен при 1450°C (определен химичен състав в точка)

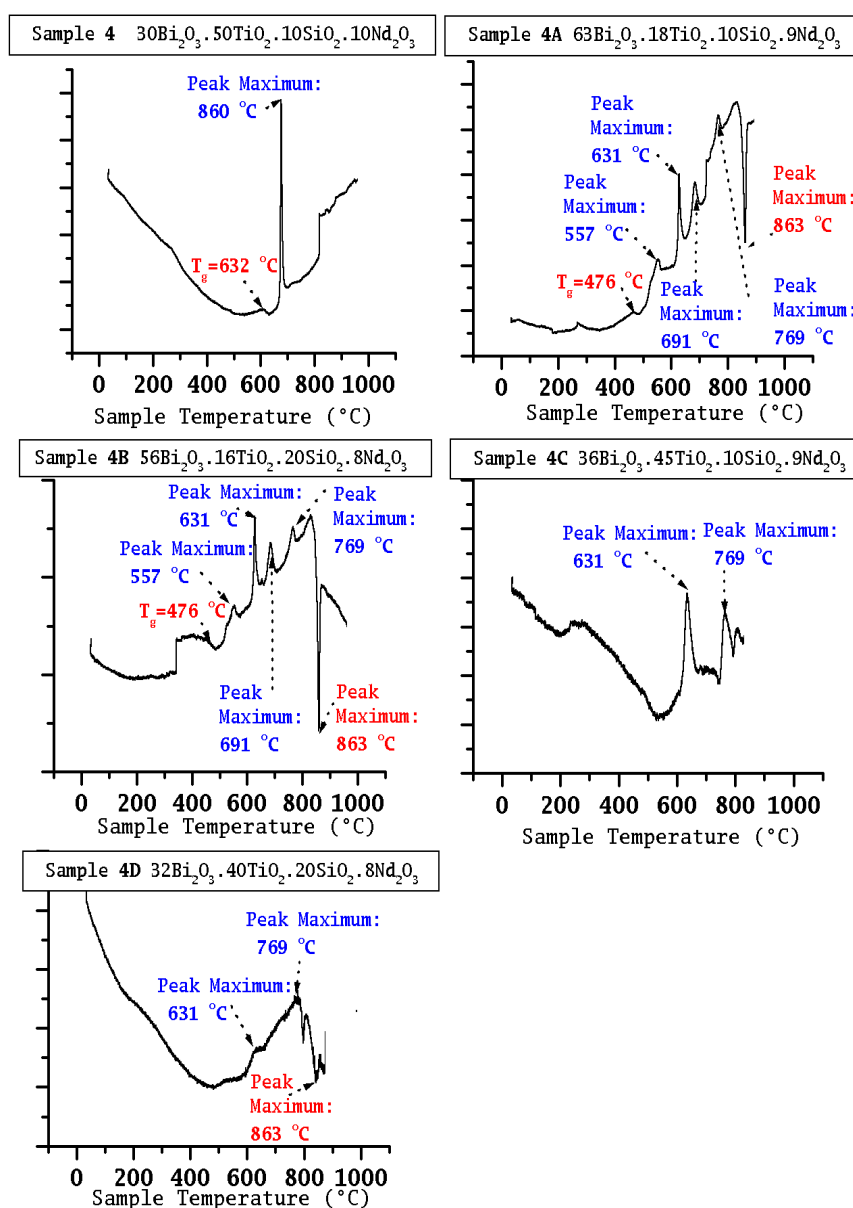
На фигура 26. а) и б) се наблюдава микроструктура, съставена от кристали с размери около 0.5 μm , което прави доста трудно да се определи химичния състав с помощта на EDS. Приблизителните данни за химичния състав показват наличието на около 10 mol% Al_2O_3 , разтворен в състав 4, което е сравнимо в резултатите получени за образци от тройната система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (състави 1, 5, фиг.19). Общото между тях е, че времето за задръжката на стопилката е около 25 – 30 min. Прави впечатление, че при образец 4Е, за което това време е 10 min, разтворен Al_2O_3 не се наблюдава. Тези данни потвърждават направените експерименти за тройната система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и водят до основанието да се приеме, че оптималният режим на топене, при който не се наблюдава реакция между стопилката и тигела, трябва да бъде ограничен по време до около 10 min.

Допълнително направените SEM микрографии с EDS анализ на образец 4 (фиг.27), който е темпериран в графитни форми след стапяне, показват, че Al не е реагирал химически с другите фази, а се е отделил като Al_2O_3 в ограничени по брой и по размер микрообласти, намиращи се на границата с останалите наблюдавани фази. По-подробни и задълбочени изследвания върху разтворимостта на Al_2O_3 и фазообразуването в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ при участие на Al_2O_3 могат да бъдат предмет на бъдещи експерименти и изследвания.



Фиг.27. SEM микрография и EDS данни на образец със състав: $30\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 4**) стопен при 1450 °C и темпериран в графитни форми.

Внасяне на SiO_2 в съставите от четворната система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ стимулира стъклообразуването. Появата на конкретни екзотермични пикове на ДТА кривите (фиг. 28) в интервала от 630 °C до 860 °C кореспондират с фазовите превръщания в резултат от кристализацията на стъкловидни фази, разгледани по-детайлно в параграф 3.5. Като една възможна причина за разликите в температурата на застъкляване T_g може да е свързана със състава, а и преди всичко с ролята на SiO_2 който в комбинация с Bi_2O_3 стимулира формирането на стъклената матрица (образци 4А и 4В). Намаляването на съдържанието на Bi_2O_3 води до драстично покачване на температурата на застъкляване до 632 °C (образец 4).

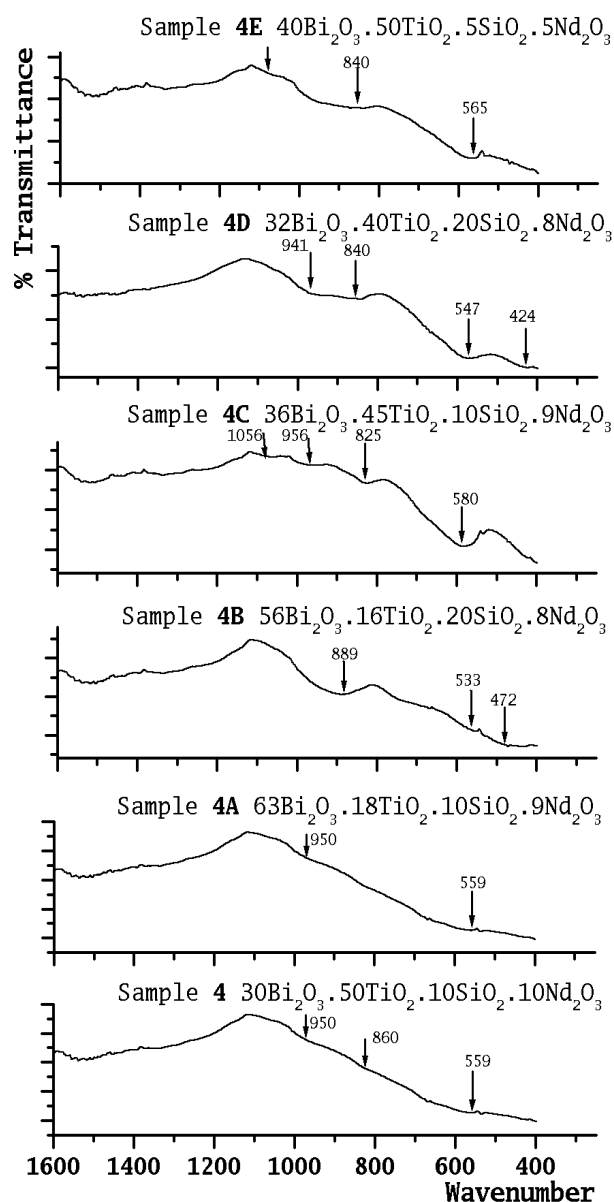


Ендотермичните ефекти могат да се дължат на стапяне на фазата $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, (с температура на топене 875 °C), което е характерно за образците 4А и 4В с повишено съдържание на Bi_2O_3 .

Фиг. 28. ДТА на избрани образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

Изследване на структура на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ с инфрачервена спектроскопия

Наличието на ивиците $530/581\text{ cm}^{-1}$ свидетелства за формиране на TiO_6 октаедри, които заедно с ивицата около 860 cm^{-1} могат да се отнесат към вибрациите на фазата $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.



Ивиците около 940 cm^{-1} и 1050 cm^{-1} , които се откриват в спектрите на състави 4E, 4C, и 4D, могат да се отнесат към валентните трептения на деполимеризирани SiO_4 групи.

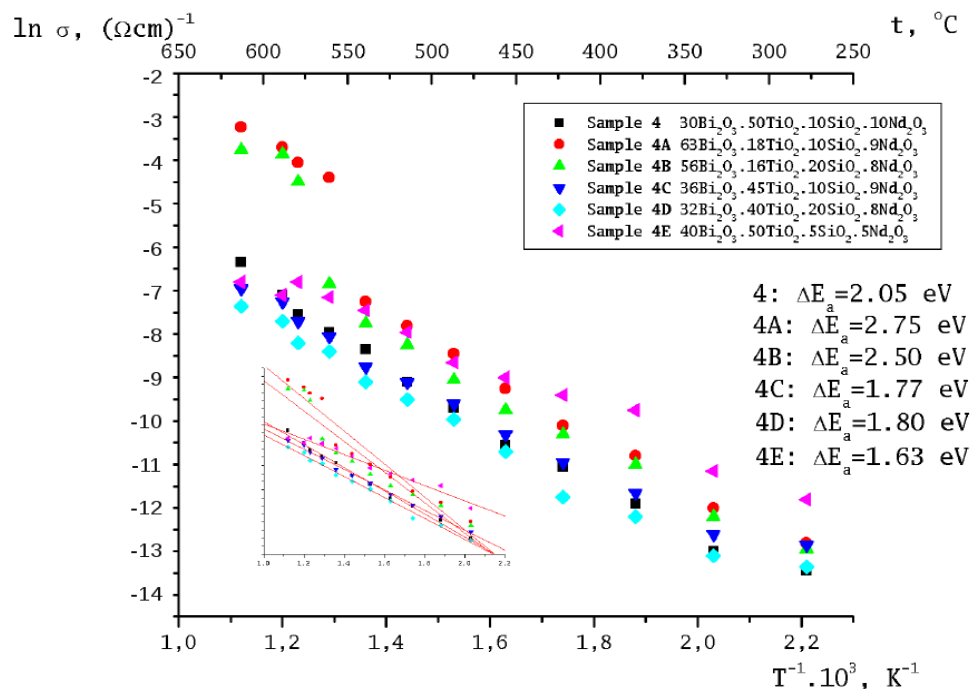
Наблюдаваните сложни максимум при образец 4B, свидетелстват за едно смесено многокомпонентно стъкло (Si-O-Ti и Si-O-Bi вериги), при което ивицата около 890 cm^{-1} може да се отнесе към наличието на силно деполимеризирани SiO_4 групи, а ивиците около 530 cm^{-1} и 400 cm^{-1} - към наличието на BiO_n и TiO_6 полиедри. Ивицата около 581 cm^{-1} заедно с ивицата около 860 cm^{-1} могат да се отнесат към вибрациите на фазата $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при образец 4.

Фиг. 29. IR спектри на избрани образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

Електрични свойства на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

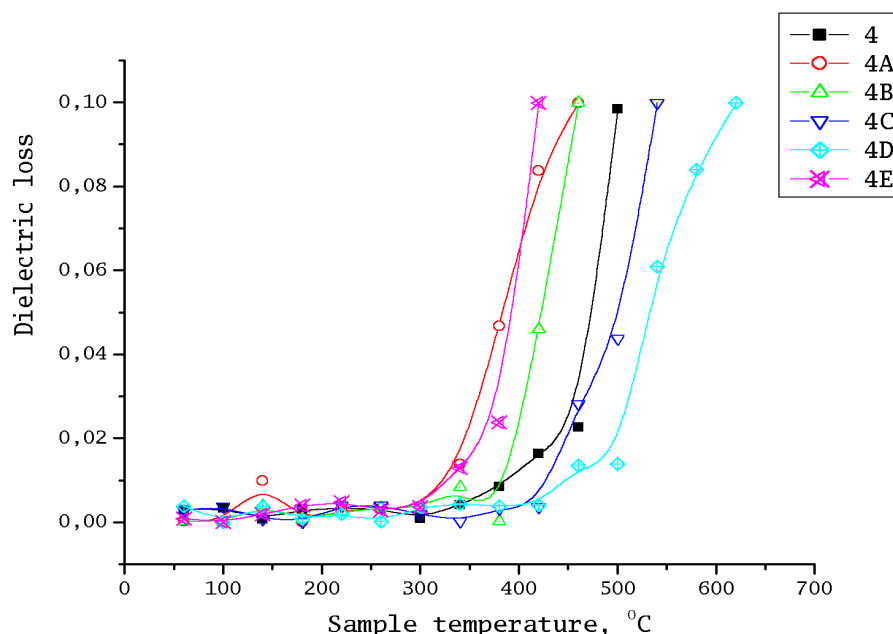
Определено е на съпротивлението за всички изследвани образци от системата и е изчислена енергията на активация, представена на фиг 30. Общото заключение, което може да се направи е, че при повишаване на съдържанието на TiO_2 и Nd_2O_3 , проводимостта намалява (образци 4, 4C, 4E). Освен това, увеличаването на съдържанието

на SiO_2 води до намаляване на проводимостта, както беше отбелязано в параграф 3.4 (образци 4B и 4D).



Фиг. 30. Арениус плот на избрани образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

Температурната зависимост на диелектричните загуби е представена на фиг. 31. За всички синтезирани образци в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ са установени ниски диелектрични загуби до около 350 °C, подобни на тези за системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Последващото рязко нарастване на диелектричните загуби, зависи от вида на всеки изследван образец и започва в температурен диапазон от 350°C до 500°C. В таблица 9 са представени данни за температурата на рязко увеличаване на диелектричните загуби ($t_{\text{загуби}}$) в зависимост от състава. Установява се, че наличието на стъклена фаза и фазата $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ намалява температура на рязко увеличаване на диелектричните загуби с около 50 °C (образец 4A) в сравнение с чистото стъкло (образец 4B).



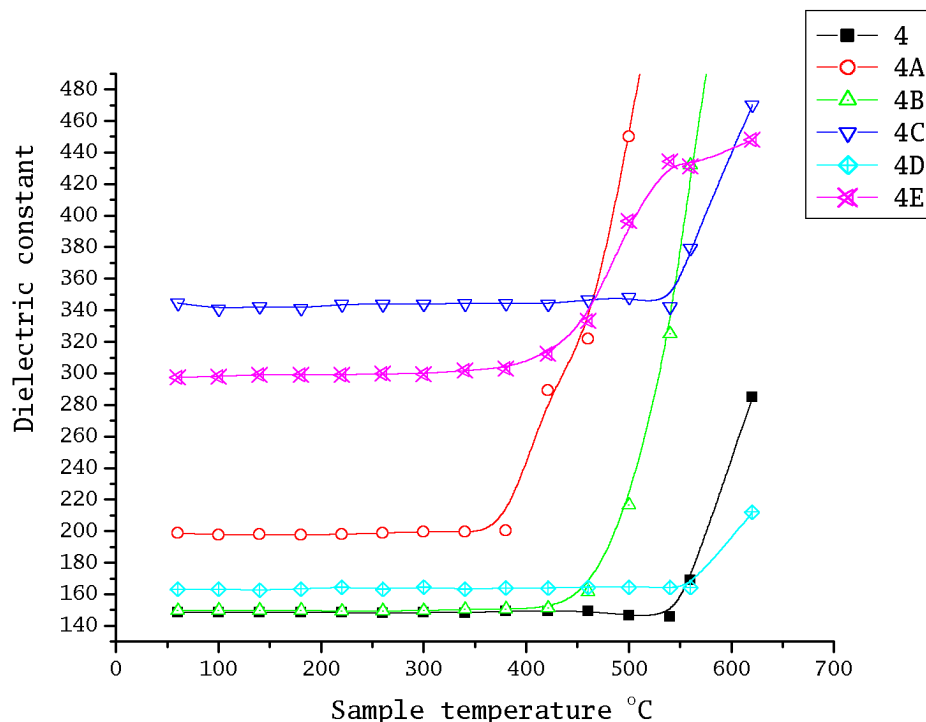
Фиг. 31. Диелектрични загуби в зависимост от температурата за образци със състави $30\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 4**), $63\text{Bi}_2\text{O}_3.18\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2.9\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 4A**), $56\text{Bi}_2\text{O}_3.16\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2.8\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 4B**), $36\text{Bi}_2\text{O}_3.45\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2.9\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 4C**), $32\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2.8\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 4D**), $40\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.5\text{SiO}_2.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ (**Образец 4E**)

Таблица 9. Температура на рязко увеличаване на диелектричните загуби ($t_{\text{загуби}}$) в зависимост от състава.

Индекс на пробата	Номинален състав	Фазов състав	$t_{\text{загуби}}$, °C
4	$63\text{Bi}_2\text{O}_3.18\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2.9\text{Nd}_2\text{O}_3$	Стъкло + $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	450
4A	$63\text{Bi}_2\text{O}_3.18\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2.9\text{Nd}_2\text{O}_3$	Стъкло + $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	350
4B	$56\text{Bi}_2\text{O}_3.16\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2.8\text{Nd}_2\text{O}_3$	Стъкло	400
4C	$36\text{Bi}_2\text{O}_3.45\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2.9\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,	500
4D	$32\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2.8\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	500
4E	$40\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.5\text{SiO}_2.5\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	400

На фиг. 32 са представени температурните зависимости на диелектричната константа. В зависимост от състава тези стойности варират от 150 до 340 и остават непроменени в температурния интервал от 60 °C до около 450 °C. В образците, в които се наблюдава стъклена фаза (4, 4D, 4B, 4A), диелектричната константа е под 200, което е съпоставимо с резултатите, получени за стъкловидните състави от тройната система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (параграф 3.3). В съставите, в които са кристализирали фазите

$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (4E и 4C) диелектричната константа е с по-високи стойности, съответно 300 и 340. Нарастването на тези стойности след 450 °C може да се дължи на редица фактори, като възникване на фазов преход, релаксационни процеси или нарастване на диелектричните загуби поради нарастване на проводимостта.

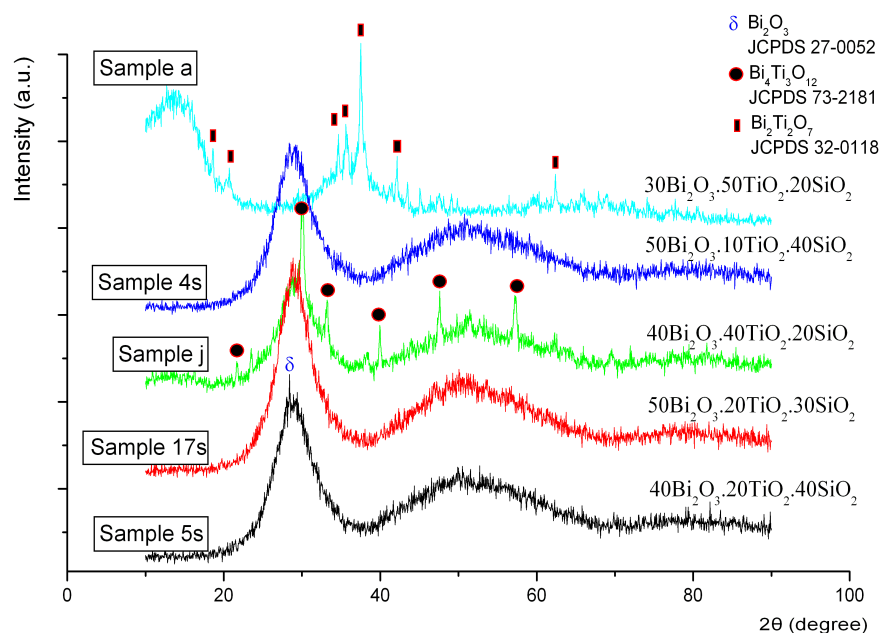


Фиг. 32. Диелектричната константа в зависимост от температурата за образци със състави: $30\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2.10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 4), $36\text{Bi}_2\text{O}_3.45\text{TiO}_2.10\text{SiO}_2.9\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 4C), $32\text{Bi}_2\text{O}_3.40\text{TiO}_2.20\text{SiO}_2.8\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 4D), $40\text{Bi}_2\text{O}_3.50\text{TiO}_2.5\text{SiO}_2.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 4E)

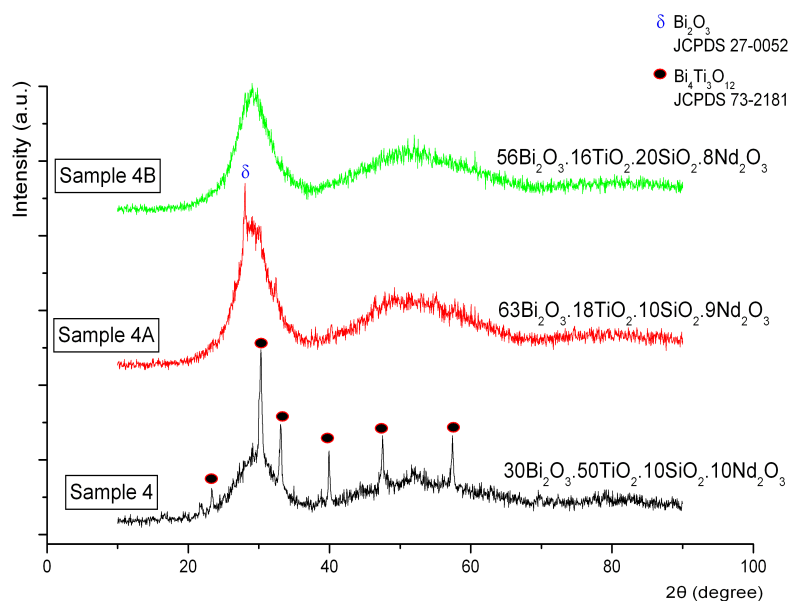
Допълнителна кристализация на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

С оглед на разширяване на възможностите за контрол на фазообразуването беше проведена допълнителна кристализация. Подборът на условията беше направен в съответствие с наличните физикохимични данни за системите.

Дифрактограмите на образците преди кристализация са представени на фиг. 33 - 37, а резултатите са обобщени в таблица 10. От тях може да се направи извода, че преди провеждането на термичната обработка преобладава стъкловидната фаза и незначителни количества на кристални фази $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS 73-2181) и $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (JCPDS 32-0118).



Фиг.33. XRD на образци със състави: $30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 20\text{SiO}_2$ (Образец а), $50\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$ (Образец 4s), $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{TiO}_2 \cdot 20\text{SiO}_2$ (Образец j), $50\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 30\text{SiO}_2$ (Образец 17s), $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$ (Образец 5s)

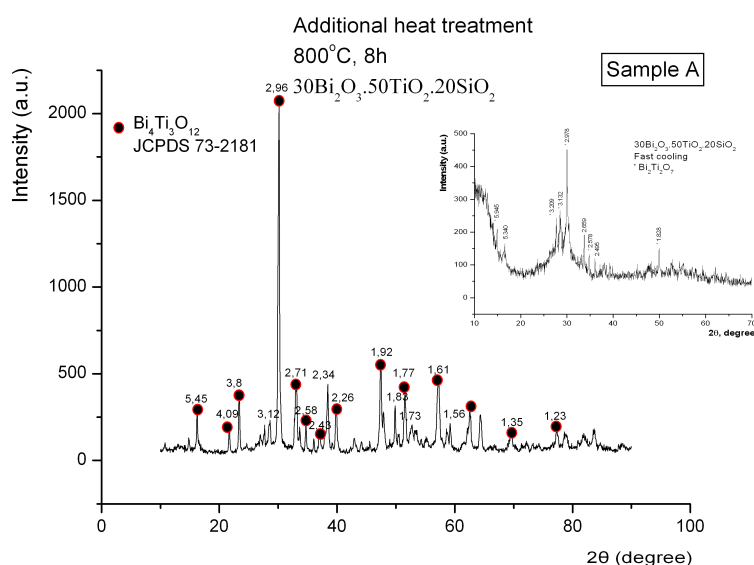


Фиг.34. XRD на образци със състави: $30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 4), $63\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{TiO}_2 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 9\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 4A), $56\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{TiO}_2 \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Образец 4B)

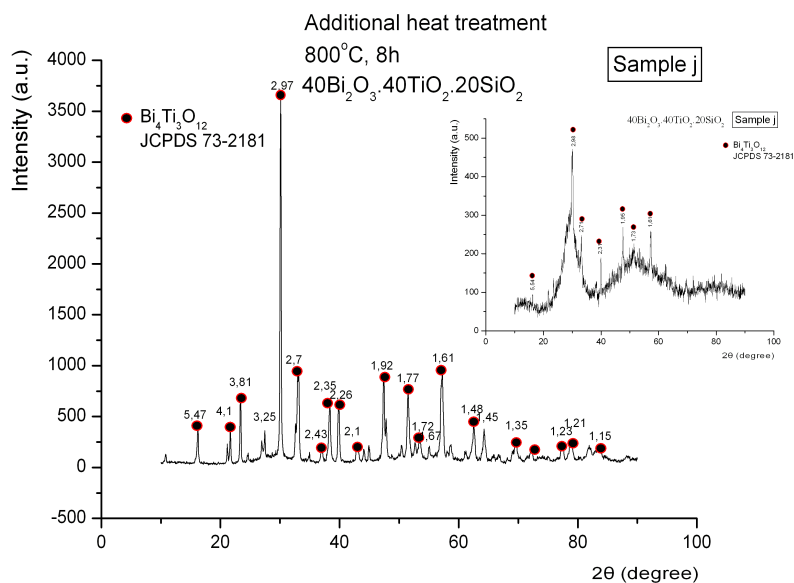
Таблица 10. Данни за фазово характеризиране на състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ преди и след допълнителна кристализация.

Индекс на пробата	Номинален състав (mol %)				Идентифицирани фази, според XRD	Идентифицирани фази, според XRD след допълнителна кристализация
	Bi_2O_3	TiO_2	SiO_2	Nd_2O_3		
4s	50	10	40	--	Glass	Bi_{12}Si , Bi_4
5s	40	20	40	--	δ + Glass	Bi_4 , Bi_{12}Si
17s	50	20	30	--	Glass	Bi_4 , Bi_{12}Si , δ , Bi_2Si
a	30	50	20	--	Bi_2 + Glass	Bi_4
j	40	40	20	--	Bi_4 + Glass	Bi_4 , Bi_2Si_2
4	30	50	10	10	Bi_4 + Glass	Bi_4
4A	63	18	10	9	δ + Glass	δ , Bi_{12}Si , Nd_2 , Bi_4
4B	56	16	20	8	Glass	δ , Bi_{12}Si , Nd_2 , Bi_4
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Bi_4 : $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Bi_2 : $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Bi_2Si : Bi_2SiO_5 , Bi_{12} : $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{12}$, Bi_{12}Si : $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, Nd_2 : $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Bi_2Si : $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{O}_7$						

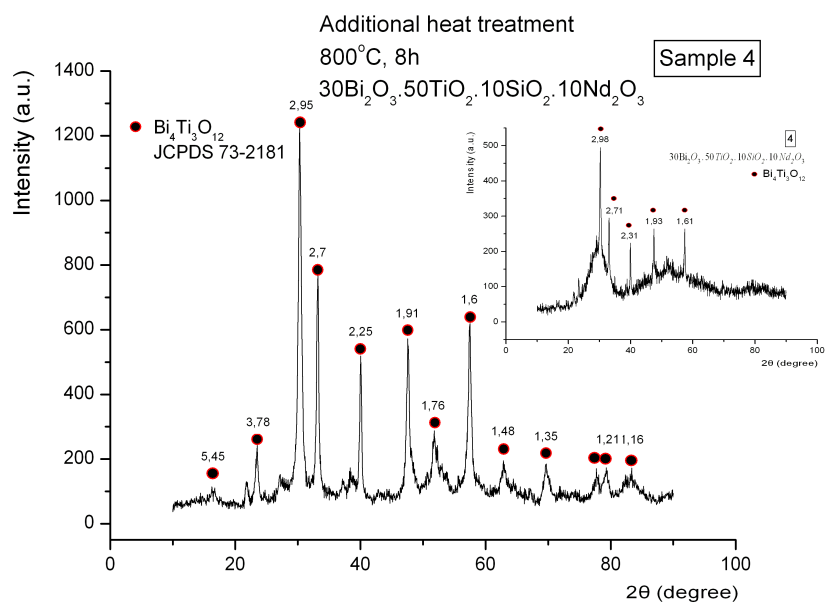
След провеждане на кристализация се получават монофазни материали със съдържание на $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ или $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ от състави, съдържащи от 40 до 50 mol% TiO_2 (образци j и 4). Съставите с повишено съдържание на Bi_2O_3 , които преди термичното третиране са били аморфни (4A), се превръщат в полифазни с участие на фазите $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Същото може да се каже и за състав 4B, в който след третиране се получават следните фази: силенитната $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, пирохлорната $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. С увеличаването на съдържанието на SiO_2 (над 20 mol%) и намаляването на TiO_2 се увеличава склонността към кристализация на повече фази.



Фиг.35. XRD на образец със състав $30\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 50\text{TiO}_2\cdot 20\text{SiO}_2$ (Образец а), термично третиран при 800°C в продължение на 8 часа.



Фиг.36. XRD на образец със състав 40Bi₂O₃.40TiO₂.20SiO₂ (Образец j), термично третиран при 800°C в продължение на 8 часа.



Фиг.37. XRD на образец със състав 30Bi₂O₃.50TiO₂.10SiO₂.10Nd₂O₃ (Образец 4), термично третиран при 800°C в продължение на 8 часа.

Изводи

1. Изследвана е тенденцията за застъкляване по метода на **преохладената стопилка** чрез вариране на състава и е определена областта на стъклообразуване в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, при скорост на охлаждане 10^2 K/s . Термично стабилни стъкла са получени в границите от 10 - 50 mol% SiO_2 , от 10 - 50 mol% Bi_2O_3 и от 10 - 50 mol% TiO_2 в централната част от системата. Увеличаването на съдържанието на SiO_2 до 50 mol% води до нарастване на температурата на застъкляване $T_g = (517 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

2. Доказано е, че от **преохладена стопилка** могат да се получат стъклокристални материали, които съдържат само една кристална фаза: $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ или $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Доказана е възможността за текстуриране на образците по направление $[001]$ (за фазата $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) чрез вариране на термичните режими на охлаждане.

3. За пръв път е синтезирана от **преохладени стопилки** в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ фазата $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Установени са оптималните състави: 25 - 40 mol% Bi_2O_3 , 40 - 65 mol% TiO_2 и 5 - 20 mol% Nd_2O_3 . Съкратено е времето на синтез спрямо класическите методи от 5 часа на 30 минути.

4. За пръв път е синтезиран от **преохладена стопилка** в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ монофазен поликристален материал с единствена фаза - пирохлорната $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$.

5. За пръв път са синтезирани оригинални по състав стъкла в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ с ниска температура на застъкляване $T_g = (476 \pm 5) ^\circ\text{C}$. След принудителна кристализация на стъкла от тази система са получени поликристални керамични материали, в които основна фаза е $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

6. Определена е температурната зависимост на диелектричните характеристики от състава и вида на фазите във системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

- Получените материали са с ниска проводимост от $10^{-11} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ до $10^{-13} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ при $60 ^\circ\text{C}$. Установено е, че замяната на отделните компоненти в стъклата до 30 mol% не влияе съществено върху стойностите на проводимостта, която се различава в рамките на един порядък.
- Доказано е, че стъклата в изследваните системи имат по-ниска диелектрична константа (под 200) от кристалните образци (от 200 до 620).

- Внасянето на Nd_2O_3 в съставите увеличава (до 400 °C) температурния праг на стабилност, след който диелектричните параметри нарастват.
- Диелектричните загуби не променят стойностите си: до 200 °C за състави от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и до 400 °C за състави с участието на SiO_2 и Nd_2O_3 .
- С увеличаване на съдържанието на SiO_2 в стъкловидните образци температурният праг на стабилност, след който нарастват диелектричните загуби, се измества от 200 °C на 500 °C.

Приноси:

1. Установена е възможността за получаване на стъкла в една нетрадиционна оксидна система с участието на Bi_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Nd_2O_3 , в която съдържанието на основния мрежообразувател (SiO_2 от 20 до 40 mol%) е минимално.
2. Разработена е хипотеза за формиране на аморфна мрежа с участието на нетрадиционни мрежообразуватели Bi_2O_3 , TiO_2 и класически мрежообразувател SiO_2 , в която основните структурни единици са BiO_4 , BiO_6 , SiO_4 , TiO_4 и TiO_6 с различна степен на деполимеризация. С варирането на тяхното съотношение е възможно да се контролират свойствата на получените стъкловидни и стъкло-кристални материали.
3. Разработени са методи за възпроизводим синтез на монофазни стъклокерамични материали, **получени от преохладени стопилки**, в които участва само една кристална фаза. Тези фази са в основата на приложните характеристики на различни класове материали, които могат да бъдат обект на специализирани изследвания и изследователски програми:
 - Ауриувилиус фазата $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - за изработка на електронни устройства с висока термична стабилност (FERAM и DRAM, базирани на фероелектрични ефекти).
 - Пироклорната фаза $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - за високотемпературни и високочестотни електронни устройства.
 - Силениитната фаза $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ - за електрооптични, фотолуминисцентни и фотокаталичични устройства.
 - Флоуритната фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ - за горивни клетки и твърди електролити, базирани на анионната и проводимост при високи температури.

Публикации по темата:

1. Elena P. Kashchieva, Milena Z. Krapchanska, **Stanislav S. Slavov**, Yanko B. Dimitriev, "Effect of synthesis route on the microstructure of SiO₂ doped bismuth titanate ceramics", Processing and Application of Ceramics 3 [4] (2009), 171-175
2. **Stanislav S. Slavov**, Elena P. Kashchieva, Svetlin B. Parvanov, Yanko B. Dimitriev „Dielectric properties of bismuth titanate ceramics, containing SiO₂ and Nd₂O₃ as additives“, Processing and Application of Ceramics. 6 [3] (2012), 117-122
3. **Stanislav S. Slavov**, Milena Z. Krapchanska, Elena P. Kashchieva, Svetlin B. Parvanov, Yanko B. Dimitriev, „Electrical characteristics of bismuth titanate ceramics and glass-ceramics, containing SiO₂ and Nd₂O₃ as additives“, Key Engineering Materials Vol. 538 (2013) pp 233-237.

Участия в научни конференции:

1. A. Atanasova, **S. Slavov**, L. Luyev, I. Yovchev, A. Zheliazkov, V. Stoiankov, "A computer program solving numerically the Kronig-Penney model", Vth POSTER SESSION FOR SCIENTIFIC STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS, 17 May 2008, Sofia, Bulgaria
2. 2-nd Training School of the COST539 Action: "Electroceramics from nanopowders Processed by Inovative Methods (ELENA)" on "Advanced Functional Characterization Techniques of Nanostructured Materials", 23 February 2009, Madrid, Spain
3. E. Kashchieva, M. Krapchanska, **S. Slavov**, Y. Dimitriev, „Effect of Synthesis Route on the Microstructure of SiO₂ Doped Bismuth Titanate Ceramics“, 6-nd Workshop of the COST539 Action: "Electroceramics from nanopowders Processed by Inovative Methods (ELENA)" on "Advanced Functional Characterization Techniques of Nanostructured Materials", 24 - 25 February 2009, Madrid, Spain
4. Grigor V. Spiridonov, **Stanislav S. Slavov**, Elena P. Kashchieva, Yanko B. Dimitriev, "Microstructure and dielectric properties of glass crystalline materials containing Bi₂O₃, TiO₂, SiO₂ and Nd₂O₃", VIIth POSTER SESSION FOR SCIENTIFIC STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS, 19 май 2010, София, България
5. **Stanislav Slavov**, Elena Kashchieva, Yanko Dimitriev, "Bismuth titanate ceramics containing SiO₂ and Nd₂O₃ for sensors", NANOTECHNOLOGICAL BASIS OF ADVANCED SENSORS, 30 May-11 June 2010, Sozopol, Bulgaria
6. **S. Slavov**, E. Kashchieva, Y. Dimitriev, "Bismuth titanate ceramics containing SiO₂ and Nd₂O₃", 16th INTERNATIONAL SCHOOL ON CONDENSED MATTER PHYSICS, August 29th – September 3rd, 2010, Varna, Bulgaria
7. **Stanislav S. Slavov**, Elena P. Kashchieva, Svetlin B. Parvanov, Yanko B. Dimitriev, "Temperature dependence of dielectric characteristics of doped bismuth titanate ceramics", Seventh National Conference on Chemistry, international Conference on

- Green Technologies and Environmental Protection, 26 - 29 May 2011, Sofia, Bulgaria
8. Hristo S. Dulguerov, **Stanislav S. Slavov**, Elena P. Kashchieva, Svetlin B. Parvanov, Yanko B. Dimitriev, "Influence of the magnetic field on the dielectric properties of bismuth titanate ceramics with additives", VIIIth POSTER SESSION FOR SCIENTIFIC STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS, 18 May 2011, Sofia, Bulgaria
 9. **Stanislav S. Slavov**, Elena P. Kashchieva, Svetlin B. Parvanov, Yanko B. Dimitriev, "Electrical characteristics of doped bismuth titanate ceramics", 17th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies, 19 - 23 September 2011, Sunny Beach, Bulgaria
 10. **Stanislav S. Slavov**, Elena P. Kashchieva, Svetlin B. Parvanov, Yanko B. Dimitriev, "Synthesis of doped bismuth titanate ceramics with Nd₂O₃ and SiO₂ and their electrical properties", THE FIFTH BALKAN CONFERENCE ON GLASS SCIENCE & TECHNOLOGY, THE 17th CONFERENCE ON GLASS AND CERAMICS, 25.09 – 29.09 2011, Nesebar, BULGARIA
 11. **Stanislav S. Slavov**, Elena P. Kashchieva, Svetlin B. Parvanov, Yanko B. Dimitriev, "Conductivity, dielectric losses and dielectric permittivity depending on the temperature of bismuth titanate ceramics and glass-ceramics, containing SiO₂ and Nd₂O₃ as additives", Conference for Young Scientists "The Ninth Students' Meeting, SM-2011", November 16-18, 2011, Novi Sad, Serbia
 12. **Stanislav S. Slavov**, Elena P. Kashchieva, Svetlin B. Parvanov, Yanko B. Dimitriev, "Electrical characteristics of bismuth titanate ceramics and glass-ceramics containing SiO₂ and Nd₂O₃ as additives", International Workshop on Oxide and Non-oxide Materials for Optoelectronics, 21-22.12.2011, UCTM, Sofia, Bulgaria
 13. Svetlozar Ganev, **Stanislav S. Slavov**, Milena Krapchanska, Elena P. Kashchieva, Svetlin B. Parvanov, Yanko B. Dimitriev, "Synthesis and electrical properties of bismuth titanate glass-ceramics containing SiO₂ and Nd₂O₃ as additives", IXth POSTER SESSION FOR SCIENTIFIC STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS", 18 May 2012, Sofia, Bulgaria
 14. **Stanislav S. Slavov**, Elena P. Kashchieva, Svetlin B. Parvanov, Yanko B. Dimitriev, "Microstructure, electrical properties and application of bismuth titanate ceramics and glass-ceramics for low-energy electronic devices", Innovation Week Program, R.E.S. Laboratory of T.E.I of Patras, 1 – 11 July 2012, Patra, Greece
 15. **Stanislav S. Slavov**, Milena Z. Krapchanska, Elena P. Kashchieva, Svetlin B. Parvanov, Yanko B. Dimitriev, "Electrical characteristics of bismuth titanate ceramics and glass-ceramics containing SiO₂ and Nd₂O₃ as additives", 2nd International Conference on Optical, Electronic and Electrical Materials - OEEM2012, 5-7 August 2012, Shanghai, China
 16. P. Angelov, **St. Slavov**, Sv. Ganev, Y. Dimitriev and J. Katzarov, "Direct Ultrasonic Synthesis of Classical High Temperature Ceramic Phases at Ambient Conditions by Innovative Method", Electrochemical Days 2012, Conference SED2012, 10–13 December, 2012, IEES, BAS, Sofia, Bulgaria