POLITECHNIKA WARSZAWSKA

WYDZIAŁ FIZYKI

Rozprawa doktorska

Mgr inż. Jan Jamroz

Badanie korelacji pomiędzy właściwościami strukturalnymi

i elektrycznymi związków układu podwójnego Bi₂O₃-RE₂O₃

(RE = Pr, Nd) o strukturze romboedrycznej

Promotor Dr hab. inż. Wojciech Wróbel, prof. uczelni

> Promotor pomocniczy Dr inż. Michał Struzik

WARSZAWA 2021

Pragnę podziękować w pierwszej kolejności swoim promotorom, dr hab. inż. Wojciechowi Wróblowi, prof. uczelni oraz dr inż. Michałowi Struzikowi, za pomoc w pracy badawczej, a także długie godziny spędzone na dyskusji i omawianiu wyników.

Chciałbym podziękować również dr inż. Marcinowi Małysowi za pomoc w przeprowadzeniu eksperymentów i interpretacji wyników pomiarów elektrycznych.

Dziękuję także **dr Isaacowi Abrahamsowi** za pomoc przy badaniach metodą dyfrakcji neutronów i za pomoc w opracowaniu wyników tych badań, a także za wszelką pomoc przy interpretacji właściwości strukturalnych.

Szczególnie chciałbym podziękować **prof. dr hab. Franciszkowi Krokowi**, za wsparcie merytoryczne w trakcie pisania pracy doktorskiej, a także za serdeczne przyjęcie w zespole.

Składam serdeczne podziękowania wszystkim **Pracownikom** i **Doktorantom** Zakładu Joniki Ciała Stałego Politechniki Warszawskiej za fantastyczną atmosferę w miejscu pracy.

Nade wszystko pragnę podziękować swoim **Rodzicom**, **Bratu** i **Żonie** za wszelkie wsparcie i cierpliwość przy realizacji doktoratu.

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było zbadanie korelacji pomiędzy właściwościami strukturalnymi i elektrycznymi przewodników jonów tlenu Bi_{1-x}RE_xO_{1.5} o strukturze romboedrycznej. Aby zrealizować ten cel przeprowadzono syntezę związków układu Bi₂O₃-Pr₂O₃ (oznaczanego również jako Bi-Pr-O) i Bi₂O₃-Nd₂O₃ (oznaczanego również jako Bi-Nd-O). Właściwości strukturalne zostały zbadane przy wykorzystaniu technik dyfrakcji rentgenowskiej oraz dyfrakcji neutronów. Właściwości elektryczne opisano wykonując pomiary spektroskopii impedancyjnej, a także pomiary liczb przenoszenia. Właściwości termiczne badano przy pomocy różnicowej analizy termicznej i termograwimetrii. Uzyskane wyniki pozwoliły m.in. scharakteryzować wpływ domieszki RE (Pr lub Nd) na właściwości strukturalne i elektryczne badanych związków. Wpływ ten związany jest zarówno z różnicą w dopasowaniu geometrycznym wynikającym z odmiennych rozmiarów promieni jonowych kationów, jak i różnic w preferowanym otoczeniu lokalnym kationów Bi i RE. Charakterystyczną cechą związków bazujących na tlenku bizmutu o strukturze romboedrycznej jest przemiana fazowa $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$, zachodząca w temperaturze około 700 °C. Z przemianą fazową skorelowana jest skokowa zmiana przewodności o 1 rząd wielkości. Uzyskane w tej pracy wyniki pozwoliły na opis zmian strukturalnych związanych z tą przemianą, w szczególności zmian w podsieci tlenowej, które poprzedzają samą przemianę (tzw. obszar premeltingu). Postawiono hipotezę o aktywowaniu się dodatkowej ścieżki przewodnictwa jonowego poprzez międzywęzłowe położenia tlenowe O(4). Przewodnictwo jonowe związane z tą ścieżką dominuje w wysokich temperaturach i odpowiada za skokową zmianę przewodnictwa w obszarze przemiany fazowej. W pracy wprowadzono modyfikacje modelu *cube-root*, które pozwoliły na skuteczny opis przewodnictwa w obszarze przemiany fazowej, zarazem potwierdzając postawioną hipotezę o kluczowym znaczeniu dodatkowej ścieżki przewodnictwa. Ponadto, przeprowadzono również badania wpływu długoterminowego wygrzewania w temperaturze 650 °C oraz wpływu zmiennego ciśnienia parcjalnego tlenu na właściwości strukturalne i elektryczne. Uzyskane wyniki potwierdziły wysoką stabilność badanych związków Bi_{1-x}RE_xO_{1.5}.

Słowa kluczowe:

Domieszkowany tlenek bizmutu, przewodniki jonów tlenu, mechanizmy przewodnictwa jonowego, dyfrakcja rentgenowska, dyfrakcja neutronów, spektroskopia impedancyjna

Abstract

This work aimed to investigate correlations between structural and electrical properties of oxide ion conducting compounds of rhombohedral structure, Bi_{1-x}RE_xO_{1.5}. Bi₂O₃-Pr₂O₃ (also marked as Bi-Pr-O) and Bi₂O₃-Nd₂O₃ (also marked as Bi-Nd-O) compounds were synthesized to achieve this goal. Structural properties were investigated with X-ray and neutron diffraction techniques. Electrical properties were described by means of impedance spectroscopy measurements and also with transference numbers measurements. Thermal properties were investigated with differential thermal analysis and thermogravimetry. Obtained results allowed to describe the influence of a RE dopant (Pr or Nd) on structural and electrical properties of the Bi_{1-x}RE_xO_{1.5} compounds. This influence is related to the difference in ionic radii of the cations and the difference in the preferred local surroundings of Bi and RE cations. The characteristic feature of rhombohedral bismuth oxide-based systems is a $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$ phase transition, that occurs at around 700 °C. With this phase transition, a step change of total conductivity of one order of magnitude is correlated. Structural changes related to this phase transition, especially changes in oxide ion sublattice, that precede the transition (the so-called *premelting*) were characterized. A hypothesis was made, that an additional pathway of ionic conductivity is activated via O(4)interstitial oxygen site. The ionic conductivity, related to this pathway, dominates at higher temperatures and is responsible for changes in total conductivity in the vicinity of the phase transition. In this work, a modification of *cube-root* model was introduced, which allowed for a successful description of the conductivity in the vicinity of phase transition, what also allowed to confirm the hypothesis regarding a key role of the additional pathway of ionic conductivity. Additionally, the impact of long-term annealing at 650 °C and varied oxygen partial pressure on structural and electrical properties have been investigated. Obtained results confirmed the high stability of the investigated Bi_{1-x}RE_xO_{1.5} compounds.

Key words:

Doped bismuth oxide, oxide ion conductors, ionic conductivity mechanisms, X-ray diffraction, neutron diffraction, electrical impedance spectroscopy

Spis treści

1	Wprowadzenie 1						
2	2 Wstęp teoretyczny 5						
	2.1 Przewodnictwo jonowe w ciele stałym						
	2.1.1	Charakterystyka ogólna	5				
	2.1.2	Procesy transportu jonowego w ciele stałym	6				
	2.1.3	Chemia defektów	9				
	2.1.4	Przewodność jonowa w funkcji temperatury	15				
	2.1.5	Przewodność jonowa w pobliżu przejścia fazowego	17				
	2.2 Pr	zewodniki jonów tlenu	24				
	2.2.1	Charakterystyka ogólna przewodników jonów tlenu	24				
	2.2.2	Tlenek bizmutu Bi ₂ O ₃					
	2.2.3	Związki układu Bi2O3-RE2O3 o strukturze fluorytu					
	2.2.4	Związki układu Bi2O3-RE2O3 o strukturze romboedrycznej					
	2.3 Ce	el pracy					
3	3 Technologia i metody charakteryzacji związków układu Bi ₂ O ₃ -RE ₂ O ₃ (RE = Pr, Nd)						
	45						
	3.1 Pr	eparatyka próbek do pomiarów					
	3.2 Te	echniki pomiarowe					
	3.2.1	Analiza termiczna					
	3.2.2	Metody dyfrakcyjne					
	3.2.3	Spektroskopia impedancyjna	54				
	3.2.4	Liczby przenoszenia	59				
	3.2.5	Modelowanie przewodności	61				
4	Badan	ie właściwości strukturalnych związków układu Bi ₂ O ₃ -RE ₂ O ₃ (R	E = Pr, Nd				
			63				

	4.1	Struktura krystaliczna w temperaturze pokojowej			
	4.2	Wpływ domieszkowania na właściwości strukturalne70			
5	Badanie właściwości elektrycznych związków układu Bi ₂ O ₃ -RE ₂ O ₃ (RE = Pr, Nd)				
	5.1	Przewodnictwo elektryczne			
	5.2	Analiza widm impedancyjnych związków układu Bi ₂ O ₃ -Pr ₂ O ₃ 87			
	5.3	Liczby przenoszenia związków układu Bi ₂ O ₃ -Pr ₂ O ₃ 99			
6	Badania przemiany fazowej $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$ związków układu Bi ₂ O ₃ -RE ₂ O ₃ (RE = Pr, Nd)				
	6.1	Analiza termiczna przemiany fazowej102			
	6.2	Zmiany struktury krystalicznej w funkcji temperatury 104			
	6.3	Podsieć tlenowa w obszarze przemiany fazowej 113			
	6.4	Ścieżki przewodnictwa jonowego119			
	6.5	Modelowanie przewodności jonowej 121			
7	Badania stabilności związków układu Bi2O3-Pr2O3 132				
	7.1	Stabilność przy długoterminowym wygrzewaniu132			
	7.2	Stabilność przy zmiennym ciśnieniu parcjalnym O ₂ 135			
8	Poo	Podsumowanie wyników badań i dyskusji138			
9	Bibliografia 143				

1 Wprowadzenie

Postęp techniki w dzisiejszych czasach w dużym stopniu uzależniony jest od uzyskiwania nowych materiałów o właściwościach pożądanych przy ich zastosowaniu. Dotyczy to między innymi urządzeń elektrochemicznych. Dobrym przykładem do zobrazowania tego problemu są ogniwa paliwowe. W urządzeniach tych zachodzi konwersja energii chemicznej paliwa (gazów np. wodór lub metan), bezpośrednio na energię elektryczna bez potrzeby ich spalania, dzięki czemu proces ten jest bardziej wydajny i w konsekwencji bardziej ekologiczny. Ograniczenia wpływające na możliwość powszechnego wykorzystania ogniw paliwowych związane są m.in. z koniecznością stosowania drogich katalizatorów w ogniwach protonowych (PEMFC) albo wysoką temperaturą pracy rzędu 800-1000 °C w przypadku ogniw stałotlenkowych (SOFC). Wysoka temperatura pracy ogniw SOFC związana jest z tym, że obecnie wykorzystywane materiały elektrolityczne, które odpowiadają za transport jonów tlenu w tym urządzeniu, posiadają odpowiednio wysokie przewodnictwo jonowe dopiero w wysokich temperaturach, powyżej około 800 °C. Uzyskanie elektrolitu o wysokim przewodnictwie jonów tlenu w niższej temperaturze (300-600 °C) dawałoby możliwość zastosowania tańszych materiałów do konstrukcji stosów ogniw paliwowych, wpłyneło na większa odporność na degradację, możliwość szybszego uzyskania temperatury roboczej (co jest istotne np. w motoryzacji), a także przyczyniłoby się do wzrostu wydajności pracy ogniw paliwowych [1,2].

Związki o wysokiej przewodności jonowej, jako elektrolity, mogą stanowić bazę dla szerokiej grupy urządzeń elektrochemicznych, spośród których można wymienić czujniki gazów, memrystory, pompy tlenu, elektrolizery, baterie (np. litowo-jonowe) czy też wspomniane już ogniwa paliwowe. Przy poszukiwaniu nowych materiałów przewodzących jonowo wskazane jest prowadzenie badań podstawowych pozwalających scharakteryzować podstawowe właściwości fizyczne badanych związków, poznanie mechanizmów oraz czynników decydujących o efektywnym transporcie jonowym. Takie podejście umożliwia wydajniejsze poszukiwanie nowych materiałów.

Interesującym materiałem o wysokiej przewodności jonów tlenu jest tlenek bizmutu. Wysokotemperaturowa faza δ tego związku, o strukturze zdefektowanego fluorytu, charakteryzuje się najwyższą znaną przewodnością jonów tlenu w stanie stałym osiągając wartości powyżej 1 S/cm w temperaturze około 750 °C. Jednakże wąski zakres stabilności temperaturowej fazy δ , wynoszący w przybliżeniu 730 – 830 °C, w połączeniu z gwałtowną zmianą objętości komórki elementarnej przy przejściu fazowym między fazą δ a niskotemperaturową fazą α wyklucza zastosowanie tego materiału w urządzeniach elektrochemicznych.

Wiele prac badawczych poświęcono próbie stabilizowania fazy δ -Bi₂O₃ do niższych temperatur bez znaczącego obniżenia przy tym przewodności jonowej. Jednym ze sprawdzonych sposobów osiągnięcia tego celu jest częściowe zastąpienie kationów bizmutu jonami innych metali, czyli synteza roztworu stałego tlenku bizmutu z tlenkami tych metali. Najlepsze wyniki przy tej metodzie uzyskano stosując tlenki metali ziem rzadkich, RE₂O₃, w szczególności Y₂O₃, Yb₂O₃ czy Er₂O₃. Dotychczasowe badania wykazały na przykład, że w układzie podwójnym Bi₂O₃-Y₂O₃, w którym tlenek itru stanowi około 25 % roztworu stałego, stabilizowana jest faza typu δ -Bi₂O₃ do temperatury pokojowej, przy zachowaniu wysokiej wartości przewodności elektrycznej rzędu 0.1 S/cm w temperaturze około 650 °C. Materiał ten charakteryzuje się jednakże znaczną niestabilnością podczas długoterminowego wygrzewania w warunkach pracy ogniwa w temperaturze 650 °C. Obserwowany wówczas znaczący spadek przewodności już po 50 godzinach związany jest ze zmianą strukturalną – zanikiem fazy typu δ -Bi₂O₃ i pojawieniem się fazy β_2 o strukturze romboedrycznej.

Strukturę romboedryczną w układzie podwójnym Bi₂O₃-RE₂O₃ można uzyskać bezpośrednio, wykorzystując jako domieszkę metal ziem rzadkich o promieniu jonowym dostatecznie dużym, zbliżonym do wymiarów jonu Bi³⁺. Wiadomo na przykład że tlenki lantanu, prazeodymu czy neodymu stabilizują właśnie strukturę romboedryczną w układzie podwójnym z tlenkiem bizmutu. Przewodność elektryczna tych materiałów ma w wysokich temperaturach wartości zbliżone do przewodności związków układu Bi₂O₃-RE₂O₃ o strukturze fluorytowej. Istotne jest przy tym, że podczas długoterminowego wygrzewania związków układu Bi₂O₃-RE₂O₃ struktura romboedryczna obecna w tych związkach pozostaje stabilna, a przewodności zmniejsza się w znacznie mniejszym stopniu niż w układach podwójnych bazujących na tlenku bizmutu o strukturze fluorytowej. Należy podkreślić, że właściwości fizyczne romboedrycznych przewodników jonowych bazujących na tlenku bizmutu nie zostały jeszcze w pełni scharakteryzowane, w szczególności pod kątem relacji między właściwościami strukturalnymi i elektrycznymi.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie związków o strukturze romboedrycznej o ogólnym składzie chemicznym $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_xO_{1.5}$ (RE = Pr, Nd) oraz scharakteryzowanie właściwości strukturalnych i elektrycznych tych związków. Tlenek prazeodymu został wybrany jako domieszka ze względu na skłonność tego pierwiastka do zmiany stopnia utlenienia między Pr^{3+} i Pr^{4+} , co może umożliwić wprowadzenie zmian w podsieci tlenowej istotnie wpływających na właściwości związku $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_xO_{1.5}$. Tlenek neodymu w tym kontekście jest dobrym materiałem referencyjnym ze względu na bardzo zbliżony rozmiar promieni jonowych między prazeodymem i neodymem, przy jednoczesnej stabilności stopnia utlenienia neodymu Nd^{3+} . Badania otrzymanych materiałów układu $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_xO_{1.5}$ przeprowadzono w szerokim zakresie parametru *x*, ale analizę otrzymanych wyników ograniczono do składów, dla których uzyskuje się związki monofazowe.

Właściwości strukturalne otrzymanych związków Bi_{1-x}RE_xO_{1.5} określane były z wykorzystaniem metod dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz dyfrakcji neutronów. Metodą kalorymetrii różnicowej posłużono się do określenia właściwości termodynamicznych, w szczególności temperatury i charakteru przemiany fazowej. Za pomocą spektroskopii impedancyjnej wyznaczono elektryczną przewodność całkowitą badanych związków, a uzyskane wyniki poddano analizie z wykorzystaniem nowatorskiej procedury modelowania wyników przewodności. Pomiar odpowiedzi dielektrycznej pozwolił na bardziej szczegółową charakteryzację właściwości elektrycznych otrzymanych związków Bi_{1-x}RE_xO_{1.5} z wykorzystaniem odpowiednich obwodów zastępczych. Składową jonową i elektronową przewodności całkowitej określano za pomocą pomiarów liczb przenoszenia zmodyfikowaną metodą pomiarów siły elektromotorycznej.

Praca składa się z dziewięciu rozdziałów. Rozdział pierwszy stanowi wprowadzenie do tematyki niniejszej pracy doktorskiej. W rozdziale drugim dokonano przeglądu literaturowego dotyczącego tematyki przewodników jonów tlenu oraz przedstawiono ogólne i szczegółowe cele pracy. Zawarto w nim podstawowe informacje dotyczące opisu zjawiska przewodności jonowej, poszerzone o modele opisujące oddziaływanie defektów punktowych sieci krystalicznej. Opisano również stan wiedzy dotyczący przewodników jonu tlenu, z wyszczególnieniem dwóch grup związków – przewodników bazujących na tlenku bizmutu o strukturze zdefektowanego fluorytu i o strukturze romboedrycznej. Na końcu rozdziału drugiego przedstawiono cele pracy. W rozdziale trzecim opisano proces technologiczny związany z preparatyką próbek oraz opisano wszystkie techniki pomiarowe wykorzystane w pracy.

Rozdziały od czwartego do siódmego zawierają zestawienie oraz analizę wyników uzyskanych na podstawie przeprowadzonych badań. W rozdziale czwartym przedstawiono wyniki dotyczące podstawowych właściwości strukturalnych badanych związków. W rozdziale piątym zaprezentowano wyniki dotyczące właściwości elektrycznych – przewodności, właściwości dielektrycznych oraz składowych jonowych i elektronowych przewodności. W kolejnym rozdziale skoncentrowano się na przedstawieniu i omówieniu wyników związanych z przemianą fazową $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$ – charakterystycznych zmianach we właściwościach strukturalnych i elektrycznych a także korelacji między nimi. Wyniki dotyczące wpływu długoterminowego wygrzewania oraz różnych atmosfer pomiarowych (ciśnienia parcjalnego tlenu) na właściwości elektryczne i strukturalne omówiono w rozdziale siódmym.

W rozdziale ósmym dokonano podsumowania otrzymanych wyników badań oraz przeprowadzono ich dyskusję. Rozdział dziewiąty zawiera bibliografię. W dalszej części zamieszczono również listę publikacji, wystąpień i wyjazdów zagranicznych autora.

Dla zachowania jak największej przejrzystości, część wyników uzyskanych podczas realizacji pracy, stanowiących uzupełnienie wyników zaprezentowanych w rozdziałach 4-7, została umieszczona w załączniku znajdującym się na końcu pracy.

W niniejszej pracy stosowana będzie pewna nomenklatura, w tym: (i) jako znak zmiennoprzecinkowy ułamków dziesiętnych w całej pracy zastosowano kropkę; (ii) badane związki o składzie chemicznym $Bi_{1-x}RE_xO_{1.5}$ nazywane będą też związkami układu Bi_2O_3 -RE₂O₃ lub w uproszczeniu związkami Bi-RE-O; (iii) oznaczenie RE stosowane będzie w niniejszej pracy w odniesieniu do atomów metali ziem rzadkich (z ang. RE – *rear earth*); (iv) częściowe zastępowanie kationów bizmutu kationami innych metali określane będzie jako domieszkowanie Bi_2O_3 , chociaż stosowane koncentracje domieszek są zwykle dużo większe niż w przypadku domieszkowania stosowanego w półprzewodnikach, a powstały układ Bi_2O_3 -RE₂O₃ jest raczej roztworem stałym.

2.1 Przewodnictwo jonowe w ciele stałym

2.1.1 Charakterystyka ogólna

Przewodnikami jonowymi nazywamy takie substancje, w których dominującym ruchliwym nośnikiem ładunku elektrycznego są jony. Zjawisko przewodnictwa jonowego w ciałach stałych jako pierwszy zaobserwował i opisał Michael Faraday w pierwszej połowie XIX wieku. Zauważył on, że difluorek ołowiu, PbF₂, kiedy się go podgrzeje, zaczyna przewodzić prąd elektryczny. Już wtedy Faraday uznał, że to właśnie ruch jonów w tym materiale odpowiada za przepływ prądu, analogicznie do tego co można zaobserwować we wcześniej przez niego badanych elektrolitach ciekłych [3].

Mechanizm przemieszczania się dużych i masywnych jonów w ciele stałym wymaga szczegółowego wyjaśnienia. Typowy przewodnik jonowy, taki jak na przykład wspomniany difluorek ołowiu, PbF₂, jest kryształem jonowym. W idealnym krysztale jonowym, kationy i aniony rozmieszczone są periodycznie i znajdują się w położeniach węzłowych sieci krystalicznej. W efekcie wzajemnie blokują swobodne przemieszczanie i w takich warunkach ruch jonów jest praktycznie niemożliwy.

Warunkiem koniecznym umożliwiającym ruch jonów jest występowanie w krysztale wolnych (nieobsadzonych) położeń, do których mogą przeskoczyć atomy - defektów sieci. Defekty takie mogą być generowane poprzez odpowiednie domieszkowanie. Można to zilustrować na przykładzie tlenku cyrkonu. Wprowadzenie do ZrO₂ pewnej ilości domieszki tlenku metalu o niższym od posiadanego przez cyrkon (+4) stopniu utlenienia (np. Y₂O₃, CaO) skutkuje tym, że ze względu na konieczność zachowania równowagi ładunkowej część położeń tlenowych pozostaje nieobsadzona, czyli w układzie pojawiają się luki tlenowe. Defekty struktury mają decydujące znaczenie dla zjawiska transportu jonowego i dlatego omówione zostaną bardziej szczegółowo w dalszych rozdziałach. Pewna ilość luk tlenowych w strukturze może pojawiać się również w wyniku termicznej generacji defektów. Istnienie wolnych położeń umożliwia przeskok jonu z jednego położenia do drugiego, ale takie dwa położenia oddzielone są pewną barierą potencjału. Przeskok więc będzie możliwy, gdy mobilny jon uzyska energię

niezbędną do pokonania bariery potencjału. Najczęściej jest to energia termiczna i dlatego proces przewodnictwa jonowego jest procesem aktywowanym termicznie.

Dwa powyższe aspekty przewodności jonowej – dostępność wolnych położeń oraz możliwość przemieszczania się między tymi położeniami – łączą się ze sobą w mikroskopowym prawie Ohma, które można przedstawić w postaci:

$$\sigma_j = qc\mu \tag{2.1},$$

gdzie σ_j – przewodność jonowa, q – ładunek elektryczny ruchliwego jonu, c – koncentracja defektów punktowych powiązanych z przewodnością i μ -mobilność ruchliwego jonu. Ponieważ ładunek ruchliwego jonu zdeterminowany jest przez jego stopień utlenienia, na wysoką wartość przewodności jonowej wpływać będą głównie dwa pozostałe człony – koncentracja i mobilność. Wartości koncentracji jak i mobilności mogą różnić się o wiele rzędów wielkości, prowadząc do drastycznych różnic w wartościach przewodności nawet pomiędzy związkami o zbliżonym składzie chemicznym lub strukturze krystalicznej. Z tego powodu w dalszej części pracy czynniki te zostaną omówione bardziej szczegółowo.

2.1.2 Procesy transportu jonowego w ciele stałym

Jak już zostało wspomniane, defekty sieci krystalicznej są niezbędne do tego, aby mogły się w niej przemieszczać ruchliwe jony. W procesie transportu jonów biorą udział dwa rodzaje defektów punktowych sieci krystalicznej – luki i atomy międzywęzłowe. Można wyszczególnić różne mechanizmy przeskoku dla różnych rodzajów defektów [4].

W sytuacji kiedy w homoatomowej sieci krystalicznej występuje luka, atom z sąsiedniego położenia może przeskoczyć w to miejsce, zostawiając za sobą puste położenie, jak przedstawiono schematycznie na rysunku 2.1a. Ponieważ w miejsce luki może wskoczyć każdy sąsiadujący atom, w momencie kiedy wszystkie te atomy są identyczne, nie ma sensu rozpatrywać ruchu pojedynczych atomów. Zamiast tego dużo wygodniej jest opisywać pozorny ruch luki. Z tego powodu mechanizm ten nazywa się mechanizmem lukowym. Mechanizm ten w przypadku braku oddziaływania sił zewnętrznych w swej naturze jest przypadkowy, nieuporządkowany.

W przypadku migracji atomów znajdujących się w położeniu międzywęzłowym można szczególnie wyróżnić dwa mechanizmy przeskoków. W pierwszym przypadku (rysunek 2.1b) przeskok jonu następuje bezpośrednio z jednego położenia międzywęzłowego do drugiego.

W tym mechanizmie, podobnie jak w lukowym, nie ma korelacji między poszczególnymi przeskokami. Natomiast w drugim przypadku, przedstawionym na rysunku 2.1c, atom w położeniu międzywęzłowym wypycha atom z położenia węzłowego. Wypchnięty atom w tej sytuacji przemieszcza się do sąsiedniego położenia międzywęzłowego, co efektywnie prowadzi do transportu defektu (atomu międzywęzłowego). W przypadku gęsto upakowanych struktur, zbudowanych z dużych atomów, to właśnie ten drugi mechanizm międzywęzłowy (pośredni) jest bardziej prawdopodobny do wystąpienia, ponieważ takie krótsze przeskoki byłyby mniej kosztowne energetycznie [4].



Rysunek 2.1. Schemat podstawowych mechanizmów przeskoków atomów w krysztale: a) lukowy, b) międzywęzłowy bezpośredni i c) międzywęzłowy pośredni.

W przypadku kryształu jonowego, gdzie mamy do czynienia z podsieciami anionowymi i kationowymi istnieje możliwość występowania kombinacji różnych mechanizmów przeskoku dla różnych podsieci, chociaż zazwyczaj jeden z nich dominuje nad pozostałymi. To, który mechanizm przeskoków będzie dominujący jest uwarunkowane właściwościami strukturalnymi konkretnych związków [5].

Położenia węzłowe w sieci krystalicznej stanowią punkt, w którym znajduje się minimum potencjału. Atomy znajdujące się w tych położeniach wykonują drgania termiczne, których częstotliwość - v - wynosi typowo 10^{12} - 10^{14} Hz. Istnieje pewne prawdopodobieństwo związane z fluktuacjami cieplnymi, że tak drgający atom uzyska dostatecznie dużą energię,

umożliwiającą mu pokonanie bariery potencjału, oddzielającą poszczególne położenia węzłowe i przedostanie się do sąsiedniego położenia, pod warunkiem że będzie ono dostępne. Tak więc migracja jonów jest procesem aktywowanym termicznie, a współczynnik dyfuzji *D* można opisać za pomocą następującej zależności:

$$D = \gamma a^2 (1-c) v \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$$
(2.2),

gdzie a – odległość pomiędzy sąsiednimi położeniami węzłowymi, v – częstotliwość drgań atomów, E_m – energia procesu migracji, powiązana z wysokością bariery potencjału, k – stała Boltzmanna, T – temperatura kryształu. Współczynnik γ jest parametrem strukturalnym, który uwzględnia liczbę sąsiednich położeń, a także korelację pomiędzy przeskokami. Człon (1 - c), w którym c to koncentracja nośników ładunku na komórkę elementarną, pozwala uwzględnić obniżającą się liczbę dostępnych położeń do przeskoku przy rosnącym obsadzeniu tych położeń. Współczynnik dyfuzji D jest powiązany z ruchliwością jonową μ zależnością Nernsta-Einsteina:

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{kT} \tag{2.3}.$$

Podstawiając wielkość współczynnika dyfuzji z równania (2.2) do równania (2.3) można wyznaczyć zależność na mobilność jonową:

$$\mu = \frac{q}{2kT} \gamma a^2 (1-c) \upsilon \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$$
(2.4).

Ponieważ dyfuzja jest procesem aktywowanym termicznie, to z zasad termodynamiki wynika, że w procesach energetycznych związanych z dyfuzją należy jeszcze uwzględnić człon entropowy. Z tego powodu należałoby wprowadzić zależność $E_m = H_m - T\Delta S_m$, gdzie H_m – entalpia migracyjna i ΔS_m – zmiana entropii związana z procesem dyfuzji. Biorąc tę poprawkę pod uwagę, a także zakładając stałą koncentrację defektów punktowych przewodność jonowa σ_j (równanie 2.1) przybierze postać:

$$\sigma_j = \frac{q^2}{2kT} a^2 c (1-c) v \exp\left(-\frac{H_m - T\Delta S_m}{kT}\right)$$
(2.5),

a zależność (2.5) można zapisać jako:

$$\sigma_j = \sigma_0 \exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right) \tag{2.6},$$

gdzie czynnik przed eksponencjalny σ_0 ma postać:

$$\sigma_0 = \frac{q^2}{2kT} \gamma a^2 c (1-c) v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right)$$
(2.7).

W typowych przewodnikach jonowych wartości bariery potencjału (H_m) mogą przyjmować wartości od 0.2 do 2 eV [4]. Jednym z czynników, który determinuje wartość energii aktywacji są uwarunkowania geometryczne. W typowym krysztale jonowym ruchliwy jon musi "przeciskać się" przez szkielet utworzony przez jony z drugiej podsieci jonowej (np. w typowym przewodniku jonowym AgI, gdzie Ag⁺ jest jonem ruchliwym, szkielet ten będą tworzyć sąsiednie jony I⁻). Tak więc im więcej wolnej przestrzeni będzie dostępnej dla ruchliwego jonu, a także im mniejszy będzie promień jonowy tego jonu, tym mniejszy będzie wydatek energetyczny związany rozsunięciem sąsiednich jonów, a więc i z przeskokiem. Z tego powodu to zazwyczaj mniejszy jon (najczęściej kation) jest jonem ruchliwym [6]. Innymi czynnikami ułatwiającymi migrację jonów są łatwa polaryzowalność któregoś z rodzajów jonów w krysztale, która powoduje, że te jony są elastyczniejsze, co zmniejsza energię potrzebną do odkształcenia sieci przy przeskoku, a także stosunkowo słaba siła wiązania anionkation [4].

2.1.3 Chemia defektów

Defekty samoistne stechiometryczne

W idealnym krysztale wszystkie atomy zajmują położenia w węzłach sieci. W kryształach rzeczywistych, nawet w temperaturze zera bezwzględnego, istnieją defekty punktowe. Obecność pewnej ilości defektów punktowych w krysztale jest korzystna energetycznie ze względu na czynnik entropowy [4]. Na zmianę entalpii swobodnej kryształu, spowodowaną powstaniem liczby n defektów (na przykład luk) w sieci krystalicznej zawierającej *N* atomów, składa się czynnik związany z efektem energetycznym powstawania takich defektów, a także zmiana w entropii konfiguracyjnej, co można zapisać jako:

$$\Delta G = n \Delta G^0 - T S_{konfig} \tag{2.8},$$

gdzie ΔG^0 – standardowa entalpia swobodna powstawania danego defektu, która energię niezbędną do powstania *pierwszego* defektu w sieci krystalicznej. Entropię konfiguracyjną, S_{konfig} , w równaniu (2.8) można opisać wyrażeniem na entropię w ujęciu Boltzmanna:

$$S_{konfig} = k ln W \tag{2.9},$$

gdzie W jest termodynamicznym prawdopodobieństwem powstania n defektów w sieci krystalicznej składającej się z N atomów. Łącząc równania (2.8) i (2.9) można zauważyć, że generacja samoistnych defektów punktowych jest procesem aktywowanym termicznie, a koncentrację tych defektów n wyznaczyć można z następującego równania:

$$\frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{kT}\right) \tag{2.10}.$$

Pojawiający się po lewej stronie równania w mianowniku człon (N - n) uwzględnia dostępność położeń do generacji kolejnych defektów. Entalpię swobodną powstawania defektu można rozpisać na człon związany z entalpią powstania defektu ΔH^o oraz na człon entropowy $T\Delta S$, który utożsamiany jest ze zmianą entropii wibracyjnej między sytuacją idealną a sytuacją związaną z pojawieniem się defektu. W efekcie równanie (2.10) uzyskuje wtedy następującą postać:

$$\frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{\Delta H^o - T\Delta S}{kT}\right)$$
(2.11).

Prawdopodobnymi scenariuszami powstawania defektów w kryształach jonowych zajmował się Jakow Frenkel, który zaproponował model pary defektów powstających samoistnie [3]. W modelowym krysztale jonowym MeX, kation Me opuszcza swoje położenie węzłowe i przemieszcza się do położenia międzywęzłowego. W notacji Krögera-Vinka [7], reakcją chemiczną w wyniku której tworzy się taka para defektów można zapisać jako:

$$Me_{Me}^{X} + V_{i}^{X} \rightleftarrows V_{Me}^{\prime} + Me_{i}^{\bullet}$$

$$(2.12).$$

Z powyższych oznaczeń wynika, że dodatnio naładowany kation przechodząc do położenia międzywęzłowego (Me_i^{\bullet}), pozostawia za sobą efektywnie ujemnie naładowaną lukę (V'_{Me}). Tego typu parę defektów nazywa się defektami Frenkla. Bazując na równaniu (2.12), stałą równowagi defektów Frenkla można zdefiniować następująco:

$$K_F = [V'_{Me}][Me_i^{\bullet}] = n_V n_i \tag{2.13},$$

gdzie nawiasy kwadratowe oznaczają stężenia molowe poszczególnych defektów. Dla łatwiejszego zapisu stężenia te oznaczane są również symbolami *n*, gdzie indeks "*V*" odnosi się do luk, a "*i*" do atomów międzywęzłowych. Jednocześnie wiadomo, że stałą równowagi i standardową zmianę potencjału termodynamicznego łączy relacja:

$$K_F = \exp\left(-\frac{\Delta G_F^0}{RT}\right) \tag{2.14},$$

gdzie R – stała gazowa, a indeks "*F*" przy członie entalpii swobodnej odnosi się bezpośrednio do efektów energetycznych związanych z powstawaniem defektów Frenkla. Ponieważ koncentracja luk i atomów międzywęzłowych będzie taka sama, można koncentrację defektów zapisać jako $n_v = n_i = n_{v,i}$. Jednocześnie, podobnie jak w równaniu (2.11) entalpię swobodną można zapisać jako $\Delta G_F^0 = H_F - T\Delta S_F$ w efekcie otrzymując:

$$n_{\nu,i} = \sqrt{K_F} = \exp\left(-\frac{H_F - T\Delta S_F}{2RT}\right)$$
(2.15).

Poza defektami Frenkla istnieją jeszcze trzy rodzaje defektów punktowych. Defekt anty-Frenkla który powstaje gdy anion opuszcza swoje położenie i przemieszcza się do położenia międzywęzłowego. Defekt Schottky'ego to para defektów kiedy zarówno kation jak i anion opuszczają swoje położenie i przemieszczają się na powierzchnie (poza kryształ). Natomiast defekt anty-Schottky'ego jest wtedy kiedy spoza kryształu do jego wnętrza dostają się zarówno anion jak i kation lokując się w położeniu międzywęzłowym. W notacji Krögera-Vinka reakcje tych trzech par defektów można zapisać odpowiednio jako:

$$X_X^X + V_i^X \rightleftharpoons V_X^\bullet + X_i' \tag{2.16},$$

$$Me_{Me}^{X} + X_{X}^{x} \rightleftharpoons V_{Me}' + V_{X}^{\bullet} + MeX$$
(2.17),

$$2V_i^{\chi} + MeX \rightleftharpoons Me_i^{\bullet} + X_i' \tag{2.18}.$$

To, który z powyższych defektów dominuje uwarunkowane jest właściwościami strukturalnymi kryształu, jednak najczęściej występującymi są defekty Frenkla i Schottky'ego. W szczególnych wypadkach możliwe jest zaobserwowanie defektów anty-Frenkla. Tworzenie się defektów anty-Schottky'ego jest mało prawdopodobne, ponieważ pojawienie się tylu dodatkowych defektów międzywęzłowych bez żadnej kompensacji w postaci luk wymagałoby dużego rozpęcznienia sieci krystalicznej, a więc i dużego wydatku energetycznego. Dla każdego z powyższych rodzajów defektów można wyprowadzić analogiczną zależność do tej przedstawionej w równaniu (2.15).

Defekty samoistne niestechiometryczne

W pewnych związkach kationy mogą być podatne na zmianę stopnia utlenienia pod wpływem temperatury lub atmosfery panującej wokół kryształu. Zmiana stopnia utlenienia prowadzi do zmian stechiometrii związku, a co za tym idzie również do generacji defektów punktowych. Efekty towarzyszące procesom utleniania lub redukcji kationów najprościej zilustrować na przykładzie tlenków metali, ponieważ stosunkowo łatwo jest sterować w szerokim zakresie ciśnieniem parcjalnym tlenu w atmosferze. Efektywnie ze względu na wpływ atmosfery na stechiometrię związku można wyszczególnić cztery rodzaje defektów: nadmiar metalu, niedomiar metalu, nadmiar tlenu i niedomiar tlenu [5]. Podobnie jak we wcześniejszych przykładach tutaj również rozpatrzony będzie wybrany rodzaj defektu, a wnioski zostaną uogólnione na pozostałe rodzaje.

Rozpatrzmy więc przypadek niedoboru tlenu wywołany redukującą atmosferą. W tej sytuacji część atomów tlenu opuszcza swoje położenie w sieci krystalicznej związku i ulatnia się do atmosfery w postaci gazowej. Przy opuszczaniu swojego położenia w krysztale tlen pozostawia za sobą nieskompensowane elektrony dla zachowania równowagi ładunkowej. Taka luka tlenowa wywołuje podobny efekt do domieszki donorowej, tak więc przykładowo możliwe jest przejście elektronów z luki do pasma przewodnictwa. Taką reakcję można zapisać jako:

$$O_0^x = V_0^{\bullet \bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2(g)$$
(2.19),

a na tej podstawie, stała równowagi ma następującą postać:

$$K_0 = n_v n_e^2 p O_2^{1/2} (2.20),$$

gdzie n_e – stężenie molowe elektronów, pO_2 – ciśnienie parcjalne tlenu. Z warunku elektroneutralności wynika, że $2n_v = n_e$. Wykorzystując tę relację równanie (2.20) otrzymujemy w postaci:

$$K_0 = 4n_v^3 p O_2^{1/2} (2.21).$$

Wzór ten umożliwia wyznaczenie koncentracji poszczególnych defektów:

$$n_{\nu} = \left(\frac{1}{4}K_0\right)^{1/3} pO_2^{-1/6} \tag{2.22},$$

$$n_e = 2n_v = (2K_0)^{1/3} p O_2^{-1/6}$$
(2.23).

Z powyższych równań wynika więc, że w tym przypadku koncentracja nośników ładunku, zarówno luk tlenowych jak i elektronów, zależna jest od ciśnienia parcjalnego tlenu z wykładnikiem "-1/6", czyli im niższe ciśnienie parcjalne tlenu tym wyższa ich koncentracja. Warto podkreślić, że w tym przykładzie zostało przyjęte, że luka tlenowa została podwójnie zjonizowana, oddając dwa elektrony do pasma przewodnictwa. Jednak w ogólnym przypadku możliwa jest również pojedyncza jonizacja, lub też oba elektrony mogły pozostać zlokalizowane w miejscu luki. W efekcie współczynniki równowagi miały by wtedy inne wartości.

Podobną analizę można przeprowadzić dla pozostałych defektów niestechiometrycznych. Wyniki tej analizy zestawiono w tabeli 2.1.

Rodzaj defektu	Wzór	Równanie reakcji	Wykładnik pO2
Niedobór tlenu	MO _{1-x}	$O_0^x = V_0^{\bullet \bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2(g)$	$-\frac{1}{6}$
Nadmiar tlenu	MO_{1+x}	$\frac{1}{2}O_2(g) + V_i^x = O_i'' + 2h^{\bullet}$	$\frac{1}{6}$
Niedobór metalu	M _{1-y} O	$M_M^x + \frac{a}{2}O_0^x + V_i^x = M_i^{a\bullet} + ae' + \frac{a}{4}O_2(g)$	$\frac{-a}{4(a+1)}$
Nadmiar metalu	$M_{1+y}O$	$\frac{a}{4}O_2(g) = V_M^{a\prime} + \frac{a}{2}O_0^x + ah^{\bullet}$	$\frac{a}{4(a+1)}$

Tabela 2.1. Defekty w niestechiometrycznych tlenkach metali.

*a – stopień utlenienia metalu

Istotną informacją wypływającą z powyższych rozważań jest to, że koncentracja defektów w tlenkach niestechiometrycznych zależna jest od ciśnienia parcjalnego tlenu. Oznacza to, że ciśnienie parcjalne tlenu w atmosferze otaczającej te związki wpływa również na ich przewodność elektryczną. Dzięki temu, badając przewodność w ustalonej temperaturze, przy zmiennym ciśnieniu parcjalnym, możliwe jest ustalenie dominującego nośnika ładunku przy danej zawartości tlenu w atmosferze. Do tego typu analizy służą tak zwane diagramy Brouwera. Przykładowy diagram dla związku MO przedstawiono na rysunku 2.2 [4]. Kąt nachylenia linii na diagramie odpowiada wartościom wykładników, jak zaprezentowano w tabeli 2.1. To, jaki kształt będzie miał diagram zależy od właściwości i fizykochemii defektów badanego związku.



Rysunek 2.2. Przykładowy diagram Brouwera dla związku MO. Na podstawie [4].

Defekty domieszkowe

Poza efektem samoistnej generacji defekty punktowe w krysztale mogą pojawić się również w wyniku częściowego podstawienia w podsieci kationowej atomów rodzimych atomami metalu o innym stopniu utlenienia. W efekcie zmieni się stechiometria związku, co doprowadzi do pojawienia się dodatkowych luk lub atomów międzywęzłowych w krysztale. Przykładowo, równanie reakcji domieszkowania tlenku cyrkonu tlenkiem itru ma następującą postać:

$$Y_2 O_3 = 2Y'_{Zr} + 3O_0^x + V_0^{\bullet \bullet}$$
(2.24).

W tym wypadku koncentracja luk tlenowych zależna będzie zarówno od ilości dodanej domieszki, jak i od stopnia utlenienia domieszki względem związku macierzystego. W ogólności możliwa jest sytuacja, w której wprowadzona domieszka będzie miała właściwości akceptorowe lub donorowe zwiększając tym samym składową elektronową przewodności.

2.1.4 Przewodność jonowa w funkcji temperatury

Rozważmy teraz przewodnik jonowy, który w rozpatrywanym zakresie temperaturowym posiada niewielkie koncentracje defektów punktowych (np. defektów Frenkla). Biorąc pod uwagę, że $c = \frac{n}{N}$ i że $c \ll 1$ i podstawiając równanie (2.15) do (2.5) otrzymamy:

$$\sigma_j = \frac{q^2}{2kT} a^2 \upsilon \exp\left(-\frac{H_F - T\Delta S_F}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{H_m - T\Delta S_m}{kT}\right)$$
(2.25),

a w efekcie zmodyfikowaną wersję równania (2.6):

$$\sigma_j = \sigma_0' \exp\left(-\frac{H_f + 2H_m}{2kT}\right) \tag{2.26}$$

Jeżeli kryształ jonowy posiada pewną zawartość domieszki wprowadzającej do związku defekty punktowe, typowy wykres Arrheniusa przewodności w pewnym zakresie temperaturowym może się składać z kilku odcinków prostych o różnym kącie nachylenia, co

schematycznie przedstawiono na rysunku 2.3. Jak wynika z równania (2.26), zmiany kąta nachylenia związane są ze zmianami energii aktywacji spowodowanymi zjawiskami zachodzącymi w krysztale wraz ze zmianą temperatury. W niskich temperaturach defekty punktowe (np. luki tlenowe) będą zasocjowane z kationem domieszki. Ponieważ aktywowanie (dysocjacja) takiego defektu wymaga dostarczenia do układu pewnej ilości energii, w zakresie niskich temperatur (zielona linia) efekty energetyczne związane z przewodnictwem jonowym związane będą ze zdysocjowaniem się defektu i z mobilnością ruchliwego jonu ($E_{as}/2 + H_m$). W pewnej temperaturze wszystkie defekty ulegną już zdysocjowaniu, a obserwowany efekt energetyczny będzie tożsamy jedynie z energią niezbędną do wykonania przeskoku (H_m). Obszar ten na wykresie zaznaczono linią czerwoną. Przy dalszym wzroście temperatury liczba generowanych defektów może stać się na tyle duża, że zacznie ona dorównywać lub przewyższać liczbę defektów domieszkowych. Na wykresie Arrheniusa objawi się to ponownym zwiększeniem kąta nachylenia (obszar zaznaczony niebieską linią), a energia aktywacji zawiera wtedy również wartość związaną z utworzeniem takiej pary defektów punktowych ($H_f/2 + H_m$).



Rysunek 2.3. Schematyczny wykres Arrheniusa przewodności. Na podstawie [8].

2.1.5 Przewodność jonowa w pobliżu przejścia fazowego

Jak przedstawiono na rysunku 2.3 liniowy charakter przebiegu wykresu Arrheniusa przewodności świadczy o zachowanym mechanizmie przewodnictwa. Występowanie zakrzywienia i odchylenia od liniowości na wykresie Arrheniusa świadczy o pojawieniu się istotnych zmianach we właściwościach transportowych, a w szczególności zmiany kąta nachylenia świadczą o zmianie energii aktywacji przewodnictwa. W przypadku wielu materiałów charakteryzujących się wysoką przewodnością jonową, tj. przewodników superjonowych, zmiany energii aktywacji mają szczególnie interesujący charakter. Przemianie do fazy superjonowej często towarzyszą odchylenia od liniowego przebiegu wykresu Arrheniusa przewodności, a w momencie samej przemiany następuje gwałtowny skok przewodności o kilka rzędów wielkości (przemiana I rodzaju), albo ciągłe przejście ze znaczącym wzrostem przewodności (przemiana II rodzaju). Takie charakterystyczne nieliniowe przebiegi można w szczególności zaobserwować dla halogenków srebra (AgI, AgCl, AgBr) czy też difluorku ołowiu (PbF₂). Wykres Arrheniusa przewodności dla tych związków przedstawiono na rysunku 2.4. W przypadku halogenków srebra obserwuje się przemianę fazową I rodzaju, która dla AgCl i AgBr prowadzi do przejścia do fazy ciekłej. W przypadku AgI przemiana ta widoczna jest jako skokowa zmiana przewodności o cztery rzędy wielkości w temperaturze około 150 °C. Występująca w wysokiej temperaturze superjonowa faza α -AgI charakteryzuje się wysokim nieporządkiem w podsieci Ag⁺ i dlatego przejście fazowe w przypadku AgI często określa się także jako topnienie podsieci krystalicznej kationów. Należy podkreślić, że we wszystkich wspomnianych halogenkach w temperaturach poprzedzających przejście obserwuje się odstępstwo od liniowości na wykresie Arrheniusa. Zjawisko to najczęściej wiąże się z wysoką i szybko zmieniającą się koncentracją defektów punktowych w zakresie temperatur poprzedzającym przemianę fazową [9,10].

W przypadku PbF₂ na wykresie Arrheniusa przewodności jonowej nie mamy do czynienia ze skokową zmianą przewodności, tylko z ciągłym, sigmoidalnym przebiegiem. Obserwowana przemiana jest przemianą II rodzaju typu porządek-nieporządek. Również w przypadku PbF₂ w temperaturach poprzedzających przejście fazowe widoczne jest odstępstwo od liniowości (nieliniowy wzrost przewodności) na wykresie Arrheniusa, które również wiąże się ze zmianą koncentracji defektów [11].



Rysunek 2.4. Wykres Arrheniusa przewodności wybranych przewodników jonowych. Dane AgCl i AgBr uzyskano z [9], AgI z [10], a PbF₂ z [11].

Powyższe przykłady pokazują, że procesy defektowe zachodzące w materiale związane z przejściem fazowym, w tym topnieniem całego materiału lub jednej z podsieci, rozpoczynają się w temperaturach znacznie niższych niż temperatura przejścia fazowego. W przypadku przewodników jonowych procesy te uwidaczniają się często w postaci nieliniowości na wykresach Arrheniusa. W literaturze tego typu zjawiska, które poprzedzają przemianę fazową (np. poprzez lokalną utratę uporządkowania krystalograficznego) nazywane są z ang. "*premelting*" (dosł. wstępne topnienie) [12]. W niniejszej pracy wiele uwagi będzie poświęcone ogółowi zjawisk zachodzących w temperaturach poprzedzających przejście fazowe i zgodnie z powyższą nomenklaturą będą one określane angielską nazwą "*premelting*", a zakres temperatur, w których zachodzą te procesy nazywany będzie *obszarem "premeltingu*".

Modele teoretyczne

Dotychczas zaproponowanych zostało kilka modeli podejmujących próbę opisu zmian przewodności w obszarze *premeltingu* i przejścia fazowego. We wszystkich modelach zakłada się, że obecne w sieci krystalicznej defekty oddziałują ze sobą siłami kulombowskimi lub też poprzez powstałe odkształcenie sieci. Oddziaływanie to prowadzi do obniżenia kosztu energetycznego utworzenia każdego kolejnego defektu. Załóżmy, że mamy kryształ jonowy, w którym dominującym typem defektów punktowych są defekty Frenkla. W momencie kiedy koncentracja tych defektów osiąga znaczącą wielkość, ich wzajemna interakcja będzie miała wpływ na entalpię swobodną kryształu. Poprawkę do wyrażenia na entalpię swobodną wynikającą z interakcji można zapisać w ogólnej postaci jako [13]:

$$G_f = G_f^0 + G(c)_{int} (2.27),$$

gdzie G_f^0 jest energią potrzebną do utworzenia pierwszej pary defektów w krysztale, natomiast człon $G(c)_{int}$ związany jest z oddziaływaniem i zależy od koncentracji c defektów punktowych.

Wielu badaczy próbowało wyjaśnić wzrost entalpii swobodnej procesów defektowych jako wywołane odkształceniem sieci krystalicznej przez generowane defekty punktowe [14–22]. Przykładowo Schmalzried w swojej pracy przyjął, że entalpia swobodna tworzenia się defektów jest funkcją zależną od zmiany objętości molowej ΔV_m [22]. Zależność taką można zapisać jako:

$$G_f = G_f^0 + \frac{\partial G_f}{\partial V_m} \Delta V_m$$
 (2.28).

Na zmianę objętości molowej ΔV_m będzie miała wpływ zmiana temperatury, ciśnienia i koncentracji defektów punktowych, co przy zlinearyzowanym podejściu można zapisać w ogólnej postaci jako:

$$\Delta V_m = [\alpha (T - T^0) - \kappa (P - P^0) + \beta (c - c^0)] V_m$$
(2.29),

gdzie α to współczynnik rozszerzalności termicznej, κ - współczynnik ściśliwości, natomiast β jest współczynnikiem proporcjonalności zmiany objętości komórki elementarnej w wyniku powstawania defektów punktowych. Indeksy "0" odnoszą się natomiast do arbitralnie przyjętego punktu odniesienia. Schmalzreid [22] wykazał, że równanie (2.27) można sprowadzić do postaci:

$$G_f = G_f^0 - \frac{\beta^2 V_m}{2\kappa} c$$
 (2.30).

W uproszczeniu oznacza to, że człon oddziaływań jest proporcjonalny do koncentracji defektów c, czyli $G(c)_{int} \sim c$. Co więcej, współczynnik proporcjonalności przy c można

powiązać z konkretnymi wielkościami fizycznymi. Model ten faktycznie prowadzi do ponad eksponencjalnego wzrostu koncentracji defektów, który przekłada się na odchylenie od liniowości na wykresie typu Arrheniusa przewodności. W świetle późniejszych pomiarów przewodności związków AgBr i AgCl wykonanych przez Aboagye'a i Friaufa [9], a także przez Batrę i Slifkina [23] można stwierdzić, że wzrost przewodności jest silniejszy niż proponuje to model Schamlzrieda [24].

Należy zaznaczyć, że odkształcenie sieci nie tylko wpływa na entalpię swobodną tworzenia defektów, ale może oddziaływać także na pozostałe procesy defektowe, w szczególności na migrację defektów [14]. Równanie (2.28) można zatem uogólnić na wszystkie procesy defektowe występujące w krysztale jonowym.

Alternatywne podejście zostało zaproponowane przez Lidiarda [25]. Zaadaptował on rozwiązanie Debye-Hückla dla ciekłych elektrolitów (tak zwane prawo graniczne Debye-Hückla [26]). Według tej teorii defekty sieci krystalicznej będą oddziaływały ze sobą kulombowsko w ten sposób, że każdy dodatnio naładowany defekt statystycznie będzie otoczony przez chmurę ujemnie naładowanych defektów i odwrotnie [27]. Oddziaływanie przyciągające pomiędzy każdym defektem i odpowiadającą mu chmurą o przeciwnym znaku prowadzi do obniżenia energii potrzebnej do utworzenia defektu w następujący sposób:

$$G(c)_{int} = G_{LDH} = \frac{e^2}{l_D} \frac{1}{1 + \frac{R}{l_D}}$$
(2.31),

gdzie R – najmniejsza dopuszczalna odległość między parą defektów. W zależności (2.31) wielkość l_D oznacza rozmiar chmury ładunków, który może być opisany za pomocą długości ekranowania Debye'a:

$$l_D^{-2} = \frac{8\pi N e^2}{\varepsilon kT} c \tag{2.32},$$

gdzie ε to stała dielektryczna. Przekształcając równanie (2.31), z pewnym uproszczeniem można stwierdzić, że $G(c)_{int} \sim c^{1/2}$. Jak wykazali Aboagye i Friauf [9], w przypadku związków AgBr i AgCl model ten nie wystarczy do pełnego zamodelowania odchylenia od liniowości na wykresie przewodności w obszarze *premeltingu*, co przedstawiono na rysunku 2.5. Przyczyny można upatrywać w tym, że teoria Debye-Hückla przestaje poprawnie opisywać efekty

związane z oddziaływaniem przy koncentracji defektów powyżej 0.1 %, a w rozważanych związkach koncentracja wzrasta znacząco powyżej 1 %.



Rysunek 2.5. Wykres Arrheniusa przewodności jonowej AgCl i AgBr. 1 – wyniki eksperymentalne, 2 – policzone z poprawką LDH, 3 – ekstrapolacja bez poprawki [9].

Model cube-root

W modelu zaproponowanym przez Hainovsky'ego i Maiera również to oddziaływanie elektrostatyczne defektów jest odpowiedzialne za obniżenie kosztów energetycznych powstawania defektów [28]. Rozważając wcześniejsze modele autorzy przyjęli, że zdefektowany kryształ efektywnie może być opisany poprzez nałożenie sieci regularnej i sieci defektów. W tej sytuacji można wyobrazić sobie, że defekty tworzą "superkomórkę", w której "stała sieci", a więc i średnia odległość między takimi defektami, proporcjonalna jest do pierwiastka sześciennego z koncentracji defektów, $c^{1/3}$. Z tego powodu założyli oni, że energia oddziaływania defektów także będzie proporcjonalna do pierwiastka sześciennego z koncentracji defektów. Podobne założenie w swoim modelu poczynił wcześniej również Kurosawa [29]. Ze względu na wykładnik "1/3" przy koncentracji defektów, Hainovsky i Maier określili swój model mianem "*cube-root*". Skoro energia oddziaływania $G(c)_{int} \sim c^{1/3}$ to równanie (2.27) przybiera postać:

$$G_f = G_f^0 - Jc^{1/3} (2.33),$$

w którym parametr proporcjonalności J można zdefiniować jako:

$$J = 4/3 \frac{U_m f_d}{\varepsilon} \frac{f_d}{f}$$
(2.34),

gdzie U_m – energia Madelunga, ε – stała dielektryczna, f – stała Madelunga idealnej sieci i f_d – stała Madelunga sieci zdefektowanej [30]. Za pomocą tego stosunkowo prostego modelu możliwe jest zamodelowanie odchylenia od liniowości halogenków srebra poprzedzające przemianę fazową oraz zamodelowanie przewodności w całym badanym zakresie temperatur dla difluorku ołowiu [31], jak przedstawiono na rysunku 2.6. Ponadto model *cube-root* pozwala na precyzyjne wyznaczenie temperatury przemiany fazowej [32].



Rysunek 2.6. Wykresy Arrheniusa przewodności jonowej. Kółkiem zaznaczono dane eksperymentalne, linią ciągłą wynik dopasowania z wykorzystaniem modelu cube-root wraz z ekstrapolacją [28].

Żeby lepiej zrozumieć dlaczego oddziaływanie defektów prowadzi do przemiany fazowej należy zależność (2.33) podstawić do równania (2.8) w efekcie uzyskując:

$$\Delta G = c \left(G_f^0 - J c^{1/3} \right) - T S_{konfig}$$
(2.35).

Taka postać zależności entalpii swobodnej doprowadzi do powstania dwóch minimów funkcji na wykresie $\Delta G(c)$ jak przedstawiono na rysunku 2.7a. Wraz ze wzrostem temperatury drugie minimum będzie się pogłębiać aż do momentu, w którym może ono stać się minimum

globalnym. Następuje wtedy gwałtowny skok koncentracji defektów punktowych, co pokazano na rysunku 2.7b. Sytuację tą można utożsamić z przemianą fazową, w której następuje stopienie zdefektowanej podsieci lub też całego kryształu jonowego. Możliwa jest również sytuacja, w której oba minima zaczną się zbliżać do siebie, aż nastąpi połączenie w jedno minimum. Ten przypadek odpowiada sytuacji, w której mamy do czynienia z przemianą II lub wyższego rzędu, gdzie obserwowane jest bardziej płynne przejście do fazy superjonowej (jak np. w przypadku PbF₂).



Rysunek 2.7. Schematycznie przedstawione a) ewolucja entalpii swobodnej z rosnącą temperaturą oraz b) uzyskany na tej podstawie wykres Arrheniusa koncentracji defektów punktowych [28].

Należy podkreślić, że także pozostałe modele przewidują występowanie przejść fazowych związanych ze zmianą koncentracji defektów, jednakże często ich przebieg jest zbyt gwałtowny. Na przykład w przypadku modelu Schmalzried'a [22] koncentracja defektów punktowych po przemianie fazowej miałaby wartość tak wysoką, że oznaczałaby ona efektywnie przemieszczenie się *praktycznie wszystkich* ruchliwych jonów ze swoich położeń węzłowych do międzywęzłowych, co jest oczywiście bardzo mało prawdopodobne.

To, z którego rzędu przemianą fazową mamy do czynienia zdeterminowane jest przez parametry termodynamiczne zastosowane w modelu. Zaproponowane zostało kryterium, które pozwala na określenie rzędu przemiany [28]. Można zdefiniować dwa parametry tego kryterium:

$$\gamma = J/H_{\rm f} \tag{2.36},$$

$$\gamma_{\rm crit} = \frac{(n+1)^{1/n}}{1 + \frac{1}{n+1} \left(\ln n + \frac{\Delta S_{\rm f,0}}{2k} \right)}$$
(2.37),

gdzie *n* jest wykładnikiem przy koncentracji defektów (czyli np. w przypadku modelu *cube*root *n* = 3). Gdy $\gamma > \gamma_{crit}$ przemiana jest pierwszego rzędu, natomiast gdy $\gamma \le \gamma_{crit}$ przemiana jest drugiego lub wyższego rzędu [28].

O ile model *cube-root* dobrze opisuje procesy zachodzące w obszarze *premeltingu* i przejścia fazowego, opis przewodności w zakresie temperatur powyżej przemiany fazowej pierwszego rodzaju często nie jest poprawny. Można to tłumaczyć faktem, że taka przemiana jest związana zazwyczaj ze zmianą otoczenia lokalnego atomów, co może mieć kluczowy wpływ chociażby na procesy migracyjne. Ponadto model ten nie uwzględnia wpływu deformacji sieci krystalicznej na procesy energetyczne związane z defektami. W przypadku związków, których przewodność opisano z wykorzystaniem modelu *cube-root* (AgI, AgCl, AgBr, PbF₂) może to świadczyć o tym, że deformacja sieci ma pomijalny wpływ na wydatek energetyczny przy formacji defektów czy też ich migracji. W ogólnym przypadku jednak oba te procesy, oddziaływanie kulombowskie i odkształcenie sieci, mogą mieć istotny wpływ na ponad eksponencjalną generację defektów punktowych, a więc i na przewodność jonową.

2.2 Przewodniki jonów tlenu

2.2.1 Charakterystyka ogólna przewodników jonów tlenu

Właściwości fizyczne jonów tlenu nie sprzyjają ich ruchliwości w kryształach jonowych. Jony tlenu, których promień jonowy wynosi 1.4 Å [33] są zazwyczaj znacząco większe od kationów, z którymi tworzą związki. Dodatkowo ładunek "-2e" sprawia, że aniony te silnie oddziałują z siecią kationową. Z tego też powodu zdecydowana większość tlenków metali nie charakteryzuje się wysokimi wartościami przewodnictwa jonowego. Jednak przy sprzyjających warunkach, takich jak luźna struktura, wolne miejsca do przeskoku tlenu, wysoki stosunek promieni jonowych kationu i anionu, czy też łatwa polaryzowalność kationu, wysoka ruchliwość jonów tlenu staje się możliwa [34].

Klasycznym przykładem przewodnika tlenowego, odkrytego i opisanego jeszcze w XIX wieku przez Nernsta, jest wspomniany wcześniej domieszkowany tlenek cyrkonu [3]. Wolny od zanieczyszczeń i domieszek ZrO₂ w temperaturze pokojowej krystalizuje w strukturze o jednoskośnej symetrii. Wprowadzenie niewielkiej ilości (rzędu kilku-kilkunastu procent zawartości molowej) domieszki o niższym stopniu utlenienia, np. Y₂O₃ lub CaO, prowadzi do stabilizacji struktury fluorytu, a także wprowadza luki tlenowe do struktury, zgodnie z równaniem (2.24). Struktura fluorytu, schematycznie przedstawiona na rysunku 2.8, jest strukturą regularną zapewniającą dużo przestrzeni dla ruchu anionów, dlatego też wiele przewodników jonowych posiada tę właśnie strukturę [34]. Obok wspomnianego już domieszkowanego ZrO₂, na wyróżnienie zasługuje również CeO₂. Chociaż tlenek ceru samoistnie krystalizuje w strukturze fluorytu, to wprowadzenie pewnej liczby domieszki zwiększa liczbę luk tlenowych w krysztale i w efekcie zwiększa przewodność jonową.



Rysunek 2.8. Schemat struktury fluorytu związku AO2. Kationy A zostały zaznaczone czerwoną kulą, aniony O niebieską.

Wiele prac badawczych koncentrowało się na próbach maksymalizacji przewodności zarówno ZrO₂ jak i CeO₂ poprzez odpowiednie domieszkowanie [35,36]. Wyniki tych badań można podsumować następująco:

- Dla każdego macierzystego tlenku istnieje optymalny rodzaj domieszki;
- Istnieje pewna optymalna zawartość wprowadzanej domieszki (zazwyczaj ok. 10%).

Pierwszy wniosek łatwo można wytłumaczyć zauważając, że przewodność jest tym wyższa, im bardziej domieszka jest zbliżona promieniem jonowym do macierzystego kationu [36]. Z tego też powodu optymalną domieszką dla cyrkonu jest skand (promienie odpowiednio $r_{Sc}v_{III} = 0.84$ Å i $r_{Zr}v_{III} = 0.87$ Å), a dla ceru – gadolin (tutaj odpowiednio $r_{Ce}v_{III} = 0.97$ Å i $r_{Gd}v_{III} = 1.05$ Å). Ponieważ domieszki wprowadzane są głównie po to, żeby zwiększać koncentrację luk tlenowych, na podstawie równania (2.5) można by przypuszczać, że maksimum przewodności widoczne będzie w sytuacji, gdy ilość wprowadzonej domieszki doprowadzi do koncentracji luk tlenowych na poziomie c = 0.5. Jednak jak widać na rysunku 2.9, maksimum przewodności jest przesunięte w stronę dużo niższej koncentracji luk niż by to

z tego równania wynikało. Na podstawie równania (2.24) łatwo można policzyć, że np. wprowadzenie do układu CeO₂ domieszki 5 % Y_2O_3 pozwoli uzyskać koncentrację luk tlenowych równą c = 0.05. Przyczyny tego przesunięcia można dopatrywać się w fakcie, że o ile domieszkowanie podnosi koncentrację luk tlenowych w strukturze, to jednak ze względu na niedopasowanie chemiczne dwóch kationów luki tlenowe mają tendencję do wiążącego oddziaływania elektrostatycznego (asocjowania) z kationem domieszki. Asocjacja ta efektywnie zwiększa koszt energetyczny migracji tlenowej, zwiększając energię aktywacji, co obniża przewodność [37]. Dlatego też minimum energii aktywacji na rysunku 2.9 pokrywa się z maksimum przewodności.



Rysunek 2.9. Zbiorczy wykres energii aktywacji i przewodności w temperaturze 182 °C układu CeO₂-Y₂O₃ [36].

Na rysunku 2.10 przedstawiono przewodności wybranych przewodników jonowych w funkcji temperatury, z których większość posiada strukturę typu fluorytu. Jednym z najpowszechniej wykorzystywanych w przemyśle przewodników jonowych jest tlenek cyrkonu domieszkowany itrem (ang. YSZ - *yttria stabillized zirconia*), (ZrO₂)_{0.9}(Y₂O₃)_{0.1}, chociaż nie posiada najwyższej z przedstawionych na wykresie przewodności. Charakteryzuje się natomiast wysoką odpornością na działanie atmosfery zarówno redukującej jak i utleniającej [38]. Uzyskanie odpowiednio wysokiej dla potrzeb aplikacyjnych przewodności wymaga wysokich temperatur rzędu 800 – 1000 °C, co jednak przysparza szereg problemów technicznych ograniczających upowszechnienie na przykład technologii tlenkowych ogniw

paliwowych [39]. Tlenek ceru domieszkowany gadolinem, Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} (ang. GDC – *gadolinium doped ceria*) wprawdzie posiada przewodność o niemal dwa rzędy wielkości wyższą niż YSZ, ale kation ceru Ce⁴⁺ stosunkowo łatwo ulega redukcji do Ce³⁺ w podwyższonej temperaturze, co skutkuje pojawianiem się przewodnictwa elektronowego [40]. Z punktu widzenia zastosowania GDC jako elektrolitu w ogniwach paliwowych, składowa elektronowa przewodnictwa jest niekorzystna, ponieważ prowadzi do obniżenia przepływu prądu jonowego, a więc i obniżenia wydajności ogniwa. Taki związek o mieszanym przewodnictwie elektronowo-jonowym (ang. MIEC - *Mixed Ionic-electronic conductor*) może jednak znaleźć zastosowanie jako materiał elektrodowy [34].



Rysunek 2.10. Wykres Arrheniusa przewodności jonowej wybranych kryształów jonowych, cechujących się wysoką przewodnością jonów tlenu [36].

Najwyższą przewodność jonową spośród przedstawionych na rysunku 2.10 tlenków obserwuje się w przypadku tlenku bizmutu, a dokładniej wysokotemperaturowej odmiany tlenku bizmutu – fazy δ -Bi₂O₃. Tlenkowi bizmutu oraz materiałom bazującym na Bi₂O₃ poświęcone będą dalsze podrozdziały.

2.2.2 Tlenek bizmutu Bi₂O₃

Tlenek bizmutu, w swojej wysokotemperaturowej (powyżej około 730 °C) odmianie polimorficznej δ , posiada wszystkie cechy promujące wysokie przewodnictwo jonów tlenu. δ -Bi₂O₃ posiada strukturę fluorytu, typowo obserwowaną dla czterowartościowych kationów, jednakże ze względu na stopień utlenienia +3 jonu bizmutu, 25 % położeń tlenowych jest nieobsadzona. Dodatkowo atom bizmutu charakteryzuje się orbitalem 6s² z wolną parą elektronową, która jest aktywna stereochemicznie a dzięki temu atom bizmutu jest łatwo polaryzowalny. Ponadto dzięki stosunkowo dużemu promieniowi jonowemu bizmutu w koordynacji ośmioktronej (r_{Bi} VIII = 1.17 Å) dostarcza dużo wolnej przestrzeni w krysztale, co osłabia siłę wiązania bizmut-tlen [41]. Wszystko to razem sprawia, że tlenek bizmutu w temperaturze 800 °C, czyli bliskiej temperaturze topnienia tego związku, posiada najwyższą znaną przewodność jonów tlenu wśród kryształów jonowych, sięgającą wartości ok. 1 S/cm.

Pomimo rekordowego przewodnictwa Bi₂O₃ posiada niestety również cechy, które istotnie ograniczają możliwości aplikacyjne tego materiału. Wysoko przewodząca faza δ jest stabilna w wąskim zakresie temperaturowym – w temperaturze 824 °C się topi, natomiast w 730 °C obserwowana jest przemiana fazowa do niskotemperaturowej fazy α , poprzedzona przejściem przez dwie metastabilne fazy β i γ [42,43]. Faza α posiada strukturę jednoskośną, która jest zdeformowaną odmianą struktury fluorytowej. W strukturze jednoskośnej luki tlenowe uporządkowane są w kierunku <100>, co ogranicza dyfuzję jonów tlenu [44]. Z tego powodu przewodność fazy α jest aż o cztery rzędy wielkości niższa od przewodności fazy δ , a dominującym nośnikiem ładunku są dziury elektronowe [45,46]. Ponadto, z przemianą $\delta \leftrightarrow \alpha$ wiążę się drastyczna zmiana objętości komórki elementarnej, co wytwarzałoby niepożądane naprężenia mechaniczne we wszystkich urządzeniach, w których tlenek bizmutu mógłby być potencjalnie wykorzystany.

Te trudności nie zniechęciły jednak zespołów badawczych do poszukiwania sposobów na zachowanie zalet tlenku bizmutu przy minimalizacji jego wad. Najbardziej popularnym sposobem na osiągnięcie tego celu jest tworzenie roztworów stałych lub związków z innymi tlenkami metali. Tlenek bizmutu łatwo wchodzi w reakcje z innymi tlenkami, co pozwoliło na uzyskanie roztworów stałych z jednym lub wieloma kationami o szerokim stopniu utlenienia (od +2 do +6) [47]. Największym zainteresowaniem cieszyły się próby stabilizacji struktury fluorytowej do temperatury pokojowej. Jednakże w toku przeprowadzonych badań udało się otrzymać i scharakteryzować także fazy o innej strukturze a jednocześnie o wysokim
przewodnictwie jonowym, w tym fazy romboedryczne, perowskitowe, czy też fazy Aurivilliusa [48,49]. Ze względu na ogrom materiału, dalszy opis koncentrować się będzie na układach podwójnych Bi₂O₃-RE₂O₃ o strukturze fluorytu i strukturze romboedrycznej.

2.2.3 Związki układu Bi₂O₃-RE₂O₃ o strukturze fluorytu

Datta i Meehan [50] jako pierwsi opisali związki układu podwójnego Bi₂O₃-Y₂O₃, w którym można zaobserwować w temperaturze pokojowej strukturę o regularnej symetrii podobną do tej jaka występuje w δ -Bi₂O₃ [39]. Ogólnie fazę typu delta w temperaturze pokojowej można uzyskać tworząc układy podwójne z tlenkami o zawartości np. Y₂O₃ 25 - 43 mol %, Er₂O₃ 17.5 - 45.5 mol %, Yb₂O₃ 25 - 43 mol %, Dy₂O₃ 28.5 - 50 mol %, Gd₂O₃ 27.5 - 40 mol % [49].

Pierwsze szczegółowe badania właściwości elektrycznych związków Bi₂O₃-Y₂O₃ i Bi₂O₃-Gd₂O₃ o strukturze fluorytu zostały wykonane przez Takahashiego i innych [51,52]. Swoje badania wykonali oni w szerokim zakresie domieszkowania (Bi₂O₃)_{1-x}(RE₂O₃)_x, gdzie x = 0.05 - 0.60. Wykazali oni niemal czyste przewodnictwo jonowe związków dla których zaobserwowali fazę typu δ -Bi₂O₃. Dla związków o wartości x mniejszej od minimalnej wartości niezbędnej do stabilizacji struktury fluorytowej w temperaturze pokojowej obserwowano skok przewodności w okolicach temperatury około 700 °C, związany z przemianą fazową do fazy typu δ -Bi₂O₃. Zaobserwowali również dwa trendy w przypadku przewodności w wysokim i niskim zakresie temperatur. Przykładowo, jak pokazano na rysunku 2.11, w przypadku Bi₂O₃-Y₂O₃ w wysokim zakresie temperatur przewodność rośnie liniowo z rosnącą zawartością bizmutu. W niskim zakresie temperatur (500 – 600 °C) można zaobserwować maksimum dla minimalnej wartości x = 0.25, czyli minimalnej wartości zawartości Y₂O₃, która stabilizuje strukturę fluorytową w temperaturze pokojowej.



Rysunek 2.11. Przewodność jonowa związków układu podwójnego Bi₂O₃-Y₂O₃ przy różnej zawartości domieszki w temperaturach 500 – 800 °C [52].

Verkerk i Burggraaf [53] przeprowadzili bardziej szczegółową analizę wpływu zastosowanej domieszki na stabilizację struktury typu fluorytu do temperatury pokojowej, a także na przewodności tych związków. Zauważyli oni, że wraz ze wzrostem rozmiaru promienia jonowego metalu ziem rzadkich rośnie zawartość tlenku metali ziem rzadkich niezbędna do ustabilizowania fazy typu δ -Bi₂O₃, jak pokazano na rysunku 2.12a. Jednocześnie zaobserwowali oni dwa przeciwstawne trendy w przypadku optymalizowania przewodności jonowej. Z jednej strony większy promień jonowy stabilizującego tlenku metali ziem rzadkich zwiększa przewodność, natomiast z drugiej strony przewodność rośnie wraz z rosnącą zawartością bizmutu w związku. Na podstawie tej analizy zostało ustalone, że najwyższą przewodność można uzyskać dla układu Bi₂O₃-Er₂O₃, jak pokazano na rysunku 2.12b. Wynika to z faktu, że właśnie w tym układzie wymagana jest najmniejsza ilość stabilizującego tlenku metali do uzyskania struktury fluorytowej.



Rysunek 2.12. a) Minimalna zawartość tlenku metali ziem rzadkich niezbędnej do ustabilizowania fazy typu δ-Bi₂O₃ i b) przewodności tych związków z zawartością tlenków metali równą x_{min} w funkcji promienia jonowego [53].

Wpływ temperatury

Typowy wykres Arrheniusa przewodności związków Bi_2O_3 -RE₂O₃ o strukturze fluorytu ma przebieg jak przedstawiono na rysunku 2.13. Charakterystyczne jest, że występują na wykresie dwa obszary o różnym kącie nachylenia (energii aktywacji), oraz płynne przejście między tymi dwoma obszarami. W zakresie niskich temperatur, do ok. 500 °C, typowe wartości energii aktywacji mieszczą się w przedziale 1.1 ÷ 1.2 eV, natomiast w wysokich temperaturach (600 – 800 °C) wartość ta spada do ok. 0.6 eV [53].



Rysunek 2.13. Wykres Arrheniusa przewodności związku (Bi₂O₃)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25} [34].

Taka zmiana energii aktywacji przypisywana jest przemianie typu porządeknieporządek w podsieci tlenowej. Potwierdzeniem tego faktu są wyniki pomiarów dyfrakcji neutronów dla wielu różnych układów podwójnych Bi₂O₃-RE₂O₃. Wyniki te wskazują na istnienie w niskich temperaturach dodatkowych pików od nadstruktury związanych z podsiecią tlenową. Potwierdzeniem uporządkowania w podsieci tlenowej jest także występowanie w niskich temperaturach dwóch różnych długości wiązania tlen – tlen o wartościach 2.68 i 2.90 Å. Uporządkowanie to zanika w wysokich temperaturach [54–56].

Jak wykazali Verkerk i inni [54], występowanie dwóch różnych długości wiązań O-O wiąże się z dalekozasięgowym uporządkowaniem kationów. Wiązanie RE-O jest znacząco krótsze od wiązania Bi-O, przez co tleny w otoczeniu kationu RE³⁺ będą zlokalizowane bliżej siebie. Krótsze, a więc przez to silniejsze, wiązanie RE-O determinuje w dużej mierze wysoką wartość energii aktywacji w niskich temperaturach. Ponieważ w wysokich temperaturach uporządkowanie zanika, znajduje to również odzwierciedlenie w wydłużeniu wiązania RE-O (przykładowo, dla związku (Bi₂O₃)_{0.8}(Er₂O₃)_{0.2} z 2.3 Å do 2.4 Å). W związku z tym obserwowany jest spadek wartości energii aktywacji, której wartość w obszarze wysokotemperaturowym jest tożsamy z energią migracji jonów tlenu.

Stabilność w wysokich temperaturach

Jedną z cech ograniczających możliwość zastosowania związków na bazie tlenku bizmutu w urządzeniach elektrochemicznych jest ich niestabilność w warunkach pracy takich urządzeń elektrochemicznych. W przypadku związków na bazie tlenku bizmutu o strukturze fluorytu obserwuje się znaczący spadek przewodności elektrycznej podczas długotrwałego wygrzewania w temperaturach około 500 - 700 °C [57]. Na rysunku 2.14 przedstawiono przykładowy wynik takiego długotrwałego wygrzewania w temperaturach 500 °C i 650 °C uzyskany dla związku Bi_{0.75}Y_{0.25}O_{1.5}. Widoczna jest znacząca różnica w kinetyce spadku przewodności w tych dwóch różnych temperaturach – w temperaturze 500 °C spadek ma charakter eksponencjalny i rozpoczyna się natychmiastowo, natomiast w temperaturze 650 °C przez około 50 h przewodność utrzymuje stały poziom i dopiero później następuje eksponencjalny spadek przewodności. Poziom względnej przewodności końcowej w obu temperaturach jest podobny. Analiza strukturalna próbek po starzeniu wykazała, że w związkach poddanych wygrzewaniu w temperaturze 500 °C nie prowadzi do zmian strukturalnych zauważalnych na dyfraktogramach rentgenowskich. Dyfrakcja neutronów

i elektronów ujawnia jednak porządkowanie się podsieci tlenowej w tych związkach, skorelowane ze spadkiem przewodności [57].



Rysunek 2.14. Wykres przewodności w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w temperaturach 500 °C i 650 °C związku Bi_{0.75}Y_{0.25}O_{1.5} [57].

Jednym ze znanych sposobów na zapobieganie przemianom strukturalnym i spadkom przewodności podczas długotrwałego wygrzewania jest wprowadzenie do układu niewielkiej ilości tlenku metalu o wyższym stopniu utlenienia (np. W^{6+} , Nb⁵⁺ lub Hf⁴⁺) [58–60]. Badania przeprowadzone w Zakładzie Joniki Ciała Stałego Politechniki Warszawskiej dla związku Bi₃Y_{0.9}W_{0.1}O_{6.15} wykazały, że domieszka WO₃ pozwala zachować strukturę fluorytu przy wygrzewaniu nawet powyżej 1000 h w temperaturze 650 °C, zachowując przy tym wysoką przewodność [60]. Jak wykazał zespół Shitara i inni, wprowadzenie podwójnej domieszki do związku Bi_{0.8}Er_{0.15}W_{0.025}Nb_{0.025}O_{1.5+ δ} skutecznie zapobiega również porządkowaniu się podsieci tlenowej przy długoterminowym wygrzewaniu w 500 °C - uzyskali oni stałą przewodność przez 100 h [59].

Watanabe argumentował, że wszystkie związki bazujące na tlenku bizmutu o strukturze typu fluorytu w temperaturze poniżej 700 °C są w istocie metastabilne i zawsze mają skłonność do uzyskiwania struktury o niższej symetrii [61]. Najczęściej obserwowaną fazą niskotemperaturową jest faza β_2 o strukturze romboedrycznej, która uważana jest za stabilną niskotemperaturową fazę [62]. Na rysunku 2.15 przedstawiono diagram fazowy związków Bi₂O₃-RE₂O₃. Jak wynika z tego diagramu, metale ziem rzadkich o większym promieniu jonowym tworzą z tlenkiem bizmutu wysokotemperaturową fazę β_1 , która również ma symetrię romboedryczną. Wiadomo jest, że w związkach, w których wysokotemperaturową fazą jest fluorytowa faza typu δ -Bi₂O₃, pojawieniu się fazy romboedrycznej np. podczas długotrwałego wygrzewania, oznacza znaczny spadek przewodności. Należy jednakże podkreślić, że przewodność jonowa związków o strukturze romboedrycznej, zarówno fazy β_2 a w szczególności β_1 , jest niewiele niższa lub porównywalna do przewodności związków o strukturze fluorytu. Co więcej, struktura romboedryczna uważana jest za stabilną fazę, odporną na długoterminowe wygrzewanie w temperaturach 500 – 700 °C.



Rysunek 2.15. Zależność temperatur przemiany fazowej od promienia jonowego kationu RE³⁺ dla związku (Bi₂O₃)_{0.775}(RE₂O₃)_{0.225} [62].

2.2.4 Związki układu Bi₂O₃-RE₂O₃ o strukturze romboedrycznej

Struktura krystaliczna

Większa stabilność struktury romboedrycznej obserwowanej dla wielu układów podwójnych Bi₂O₃-RE₂O₃ sprawia, że warto przyjrzeć się właściwościom tych związków. Jak wynika z rysunku 2.15, w przypadku lantanowców o promieniu jonowym powyżej pewnej krytycznej wielkości (RE = Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, La) również w zakresie wysokich temperatur obserwowana jest faza β_1 , która jest wysokotemperaturową odmianą tej samej struktury romboedrycznej. Powszechnie uznaje się strukturę romboedryczną jako słabiej przewodzącą, czego dowodem jest znaczny spadek przewodnictwa jonowego rejestrowany podczas

przemiany $\delta \rightarrow \beta_2$ obserwowanej podczas długotrwałego wygrzewania (podrozdział 2.2.3). Jednak niektóre związki Bi₂O₃-RE₂O₃ o strukturze romboedrycznej osiągają wartości przewodności porównywalne do tych o strukturze fluorytowej [47].

Po raz pierwszy faza β_2 została scharakteryzowana przez Sillena i Aurivilliusa dla związku Bi₂O₃-SrO (z tego powodu strukturę tę nazywa się czasami strukturą typu Bi-Sr-O) [63]. Również inne związki tlenków metali ziem alkalicznych z tlenkiem bizmutu (Bi₂O₃)_{1-x}(MO)_x, gdzie M = Ca, Sr, Ba w zakresie 15 – 30 mol% tworzą właśnie tę strukturę. Rozwiązanie struktury zostało zaproponowane przez Boivina i Thomasa dla związków (Bi₂O₃)_{1-x}(MO)_x [64], a także dla Bi_{0.7}La_{0.3}O_{1.5} przez Mercurio i innych [65].

Struktura romboedryczna związków bazujących na tlenku bizmutu została schematycznie przedstawiona na rysunku 2.16. Na podstawie opisów literaturowych w strukturze romboedrycznej można zaobserwować dwa położenia kationowe - Bi/RE(1), położenie obsadzone przez Bi lub RE i położenie obsadzane wyłącznie przez kationy bizmutu Bi(2). Położenia te układają się w naprzemiennie występujące warstwy kationów równoległe do płaszczyzny ab, przy czym warstw Bi(2) jest dwa razy więcej od warstw Bi/RE(1). Trzy takie warstwy Bi(2)-Bi/RE(1)-Bi(2) tworzą blok, który w dalszej części tej pracy określany będzie mianem bloku fluorytowego, a wymiar wzdłuż osi c tego bloku będzie nazywany jego grubością. Pomiędzy blokami występuje przestrzeń, w której mogą występować słabe oddziaływania van der Waalsa, i która dalej określana będzie jako przestrzeń van der Waalsa. Wyróżnić można również trzy położenia tlenowe. Położenie O(1) znajduje się wewnątrz bloków, a jony tlenu z tego położenia są silnie związane z kationami Bi/RE(1) i Bi(2), co zapewnia silną kohezję całego bloku. Położenia O(2) i O(3) znajdują się w przybliżeniu w tej samej płaszczyźnie co warstwy kationów Bi(2) i są częściowo nieobsadzone - na podstawie stechiometrii związku można wyznaczyć, że oba położenia obsadzone są średnio jedynie w 67.5 %. Z tych dwóch położeń zazwyczaj położenie O(2) jest bardziej obsadzone. Ponadto atomy z tego położenia znajdują się bardziej w głębi bloku, a także związane są z oboma położeniami kationów. Położenie O(3) natomiast związane jest jedynie z kationami z położenia Bi(2). Wysoka dostępność wolnych położeń O(2) i O(3) sprawia, że stanowią one podstawę dyfuzji jonów tlenu w objętości kryształu [65].



Rysunek 2.16. Schemat struktury romboedrycznej. Czerwone kulki reprezentują położenia tlenowe, a fioletowe i żółte położenia kationowe. Dodatkowo zaznaczono grubość bloku fluorytowego "F" i przestrzeni van der Waalsa "G". Schemat przygotowany na podstawie danych zawartych w [65].

Pomiędzy strukturą romboedryczną i fluorytową istnieje pewne podobieństwo. Na rysunku 2.17 przedstawiono warstwowe ułożenie podsieci kationowej obu struktur. W strukturze fluorytowej podsieć kationowa jest ułożona w kolejności warstw "ABC-ABC-ABC". W przypadku struktury romboedrycznej kolejność ta jest zaburzona w ten sposób, że następujące po sobie bloki fluorytowe przesunięte są względem siebie o "1/3" stałej sieci *a*, co w efekcie daje kolejność "ABC-BCA-CAB". To podobieństwo może tłumaczyć stosunkowo łatwe przejście z jednej formy krystalicznej do drugiej [66].



Rysunek 2.17. Schematycznie przedstawiona relacja pomiędzy podsieciami kationowymi struktury fluorytowej i romboedrycznej. Na podstawie [66].

Wyniki pomiarów metodą dyfrakcji neutronowej, opisanej zarówno przez Mercurio i inni [67] w związku Bi_{0.75}Sr_{0.25}O_{1.375} jak i Ahi i inni [68] w związku Bi_{0.775}La_{0.225}O_{1.5} wskazują na rozszczepienie położenia O(2) i O(3) w temperaturze pokojowej. Jak przedstawiono na rysunku 2.18 rzeczywiste położenia atomów znajdują się w odległości około 0.1 Å w płaszczyźnie *ab* od środka obu tych położeń. Rozszczepienie to zanika (rozmywa się) w podwyższonych temperaturach. W wysokotemperaturowej odmianie struktury romboedrycznej, fazie β_1 , obserwuje się również występowanie dodatkowego położenia tlenowego O(4) zlokalizowanego wewnątrz przestrzeni van der Waalsa, co jest główną różnicą strukturalną pomiędzy fazami β_1 i β_2 . Położenie O(4) charakteryzuje się również niskim obsadzeniem rzędu jedynie kilku procent [65].



Rysunek 2.18. Rozkład gęstości atomowej w przekroju wzdłuż płaszczyzny ab na wysokości z=0.43 na bazie dopasowanego modelu RMC w temperaturze a) 10K, c) 295K i d) 1013K. Rysunek b) przedstawia mapę wiązań walencyjnych tlenu [68].

Przewodnictwo jonowe

Charakterystyczne dla związków romboedrycznych jest to, że przejściu fazowemu $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$ towarzyszy skokowa zmiana przewodności o mniej więcej jeden rząd wielkości (rysunek 2.19). Zazwyczaj energia aktywacji fazy wysokotemperaturowej β_1 ma nieco niższą wartość niż faza niskotemperaturowa β_2 [69–71]. Pomiary liczb przenoszenia wykazały dominację jonowego przewodnictwa zarówno fazy β_1 jak i β_2 [72]. Ze wzrostem przewodności skorelowana jest również ekspansja komórki elementarnej. Wartości przewodności fazy wysokotemperaturowej dla niektórych związków są zbliżone do tych uzyskiwanych przez związki bazujące na tlenku bizmutu o strukturze fluorytu.



Rysunek 2.19. Wykres Arrheniusa przewodności związku (Bi₂O₃)_{1-x}(Pr₂O₃)_x [70].

Warstwowa budowa struktury romboedrycznej sugeruje, że przewodnictwo może mieć charakter dwuwymiarowy. Faktycznie, badania na monokrysztale $Bi_{0.851}Sr_{0.149}O_{1.43}$ przeprowadzone przez Boivina i Thomasa [66] wykazały silną anizotropię właściwości elektrycznych – przewodność wzdłuż płaszczyzny *ab* okazała się o kilka rzędów wielkości większa niż w kierunku *c*. Żeby wytłumaczyć taki charakter przewodnictwa, Mercurio i inni rozważyli na podstawie właściwości strukturalnych trzy możliwe ścieżki dyfuzji anionów tlenowych, jak schematycznie przedstawiono na rysunku 2.20 [67]. Na wstępie wykluczyli oni udział tlenów w położeniu O(1) w jakimkolwiek istotnym procesie dyfuzji, ponieważ położenie to charakteryzuje się pełnym obsadzeniem i jest zbyt silnie związane wewnątrz bloku fluorytowego. Z tego też powodu wykluczyli oni ścieżkę nr 1, ponieważ zakłada ona przeskok tlenu między położeniami tlenowymi O(1) i O(2) we wnętrzu bloku fluorytowego, co nie zapewnia dostatecznie dużej ilości przestrzeni. Za dużo bardziej prawdopodobne uznali oni

ścieżki nr 2 i 3. Ścieżka nr 2 uwzględnia przeskoki między położeniami O(2) i O(3), natomiast ścieżka nr 3, to dyfuzja między położeniami O(3) i O(4). Skokową zmianę przewodności przy przemianie $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$ utożsamiali oni głównie z ekspansją komórki elementarnej, co prowadzi do obniżenia bariery potencjału migracji, a także częściowemu przesunięciu anionów tlenu bliżej przestrzeni van der Waalsa, co zwiększa liczbę ruchliwych jonów. Jednakże, Ahi i inni uznali, że cząstkowe obsadzenie położenia O(4) jest zbyt niskie, aby mogło znacząco wpłynąć na przewodność, optowali więc głównie za ścieżką nr 2 [68].



Rysunek 2.20. Schemat możliwych ścieżek transportu jonów tlenowych w strukturze romboedrycznej. Zaznaczono również wymiary bloku fluorytowego i przestrzeni van der Waalsa. Na podstawie [67].

Domieszkowanie

Wpływ domieszki, kationu RE, na przewodność całkowitą został zbadany przez Drache'a i innych [69]. Przebadali oni szereg układów o ogólnym wzorze $Bi_{0.775}RE_{0.225}O_{1.5}$ i zauważyli, że ze wzrostem promienia jonowego kationu RE^{3+} przewodność rośnie, a energia aktywacji maleje (rys. 2.21 a i b). Tłumaczyli to wzrostem rozmiarów bloku fluorytowego (zarówno w kierunku *a* jak i *c*, rys 2.21c). Wzrost ten prowadzi zarówno do obniżenia bariery potencjału migracji jak i osłabia wiązanie Bi/RE(1)-O(2), co sprzyja migracji jonów tlenu. Kontynuując badania nad tym systemem Drache i inni uzyskali poprzez częściowe tzw. wielokationowe podstawienie w związku $Bi_{0.775}RE_{0.225}O_{1.5}$ w miejsce RE bardziej zróżnicowany zakres średnich promieni jonowych w położeniu kationowym [71]. Tworzyli oni pseudokationy o zróżnicowanym uśrednionym promieniu jonowym, ale o wypadkowym stopniu utlenienia 3+ np. poprzez częściowe podstawienie w miejsce RE kationów Ce⁴⁺ i Ba²⁺ w proporcji 50 : 50. Uzyskane w tej pracy wyniki potwierdziły trendy świadczące o tym, że wyższy promień jonowy domieszki promuje wysoką przewodność jonową.



Rysunek 2.21. Zależności a) energii aktywacji, b) przewodności w temperaturze 400 °C oraz c) stałych sieci a i c od promienia jonowego domieszki związku Bi_{0.775}Ln_{0.225}O_{1.5} [69].

Ponieważ przewodność fazy β_1 jest wyższa średnio o jeden rząd wielkości od przewodności fazy β_2 , pożądana byłaby stabilizacja fazy β_1 do temperatury pokojowej. Drache i inni podjęli próbę stabilizacji fazy β_1 związku Bi_{0.81}La_{0.19}O_{1.5} poprzez szybkie chłodzenie do temperatury pokojowej [73]. Chociaż eksperyment zakończył się sukcesem, to jednak zaobserwowali oni, że przy długotrwałym wygrzewaniu w temperaturze 200 °C związek ten przechodzi przemianę do fazy o strukturze jednoskośnej, czyli o niższej symetrii. Fazę tę nazwali fazą ε . Później ta sama faza została zidentyfikowana również dla lantanowców Pr, Nd i Sm jako domieszek [74,75]. Faza ε jest pochodną fazy β_2 o bardziej uporządkowanym charakterze. Przewodność tej fazy jest niższa o mniej więcej dwa rzędy wielkości w porównaniu do fazy β_2 . Przy ogrzewaniu w temperaturze ok. 450 °C dochodzi do nieodwracalnej przemiany $\varepsilon \rightarrow \beta_2$. Wskazuje to na to, że faza romboedryczna jest bardziej stabilną termodynamicznie odmianą dla tej grupy związków.



Rysunek 2.22. Diagram fazowy związku Bi_{1-x}La_xO_{1.5} [75].

Na rysunku 2.22 przedstawiono diagram fazowy związków układu podwójnego $Bi_{1-x}La_xO_{1.5}$ [75]. Można na nim zaobserwować, że zakres występowania monofazowej struktury romboedrycznej jest relatywnie wąski i mieści się w przedziale x = 0.15 - 0.33. Górna

granica jest bardziej sztywna, ponieważ wyznacza ona szczególny przypadek związku Bi₄La₂O₉, w którym wszystkie położenia Bi/La(1) zajęte są przez kationy La³⁺, a położenie Bi(2) charakteryzuje się niskim poziomem rozpuszczalności kationami lantanowców. Dolna granica nie jest tak ściśle określona. W przypadku Bi_{1-x}La_xO_{1.5} wynosi ona x = 0.15, natomiast w przypadku innych lantanowców im mniejszy promień jonowy tym wartość x staje się coraz większa [47].

Niedawno grupa Wachsmana podjęła się próby optymalizacji przewodności tlenków bazujących na tlenku bizmutu o fazie romboedrycznej w zakresie średnich temperatur (około 500 °C) [76]. W swoim podejściu stosowali oni układy podwójne lub potrójne Bi₂O₃-RE₂O₃ (gdzie RE to jeden lub dwa metale ziem rzadkich) o niewielkiej zawartości domieszek (6 - 9 mol%). Uzyskane wartości przewodności niektórych związków w temperaturze 500 °C były porównywalne z przewodnością (Bi₂O₃)_{0.8}(Er₂O₃)_{0.2} w tej samej temperaturze, a więc tak samo dobre jak związki o strukturze fluorytu bazujące na tlenku bizmutu. Co jednak istotne, jak przedstawiono na rysunku 2.23, związki romboedryczne okazały się wyjątkowo stabilne podczas długoterminowego wygrzewania. W ciągu 100 h badacze zanotowali jedynie minimalny spadek przewodności. Potwierdza to wysoką stabilność tych związków, a także wskazuje, że mogą one stanowić ciekawą alternatywę dla związków o strukturze fluorytu.



Rysunek 2.23. Wykres przewodności w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w temperaturze 500 °C związków układu podwójnego Bi₂O₃-Nd₂O₃, gdzie zawartość molowa tlenku neodymu wynosiła 6 - 8 %. Związki ESB (Bi₂O₃-Er₂O₃) i DWSB (Bi₂O₃-Dy₂O₃-WO₃) podano jako punkt odniesienia [76].

2.3 Cel pracy

Głównym celem niniejszej pracy jest określenie mechanizmów przewodnictwa jonowego, charakterystycznego dla układu związków Bi-RE-O o strukturze romboedrycznej bazujących na tlenku bizmutu.

W pracy określono następujące cele szczegółowe:

- Wpływ preferowanego otoczenia kationów (bizmutu oraz metali ziem rzadkich) na właściwości strukturalne i elektryczne badanych związków – Dotychczas przebadano wpływ wielkości promienia jonowego na właściwości strukturalne i elektryczne. Jednakże kationy bizmutu oraz metali ziem rzadkich charakteryzują odmienne preferowane otoczenia lokalne, przez co zmiana proporcji między kationami Bi : RE powinna mieć istotny wpływ na właściwości strukturalne i elektryczne.
- Charakteryzacja struktury defektów podsieci anionowej, ewolucji termicznej defektów oraz ich wpływu na przewodność jonową w obszarze przemiany fazowej β₂ ↔ β₁ Transport jonów tlenu odbywa się poprzez częściowo obsadzone położenia tlenowe zlokalizowane w pobliżu przestrzeni van der Waalsa. Poznanie czynników determinujących strukturę defektów podsieci anionowej, a także jej ewolucję termiczną ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia mechanizmów przewodności, w szczególności w obszarze przemiany fazowej.
- Zbadanie stabilności struktury i przewodności podczas długotrwałego wygrzewania w wysokich temperaturach oraz przy zmiennym ciśnieniu parcjalnym tlenu – Jedną z wymienianych zalet związków bazujących na tlenku bizmutu o strukturze romboedrycznej jest ich stabilność termodynamiczna. W literaturze brakuje jednak pogłębionych badań, które podjęłyby ten temat. W niniejszej pracy sprawdzono badane związki również pod kątem ich stabilności, w szczególności odporności na długoterminowe wygrzewanie w warunkach pracy ogniwa paliwowego.

Ponadto w literaturze zostały zaproponowane dwie ścieżki transportu jonów tlenu jako najbardziej istotne w procesie przewodnictwa. Natomiast rola oraz charakterystyka poszczególnych ścieżek pozostaje niejasna. W związku z tym, w toku prowadzonych w niniejszej pracy badań, postawiono następującą tezę:

Obecność jonów tlenu wewnątrz przestrzeni van der Waalsa, tożsama z częściowym obsadzeniem dodatkowego położenia tlenowego O(4), umożliwia aktywowanie dodatkowej ścieżki transportu jonów tlenu poprzez ścieżkę między-płaszczyznową. Dodatkowa ścieżka manifestuje się poprzez nieliniowy wzrost przewodności całkowitej, zaczynający się w temperaturze około 450 °C oraz skokową zmianę przewodności następującą wraz z przemianą fazową β₂ ↔ β₁.

Żeby zrealizować postawione cele dokonano syntezy związków o ogólnym składzie chemicznym $Bi_{1-x}RE_xO_{1.5}$ (RE = Pr, Nd). Stechiometrię badanych związków dobrano tak, aby zachować monofazowość przy jednoczesnym przeprowadzeniu badań w możliwe szerokim zakresie proporcji kationów Bi : RE. Tlenek prazeodymu został wybrany jako domieszka ze względu na zbliżony promień jonowy między kationami Bi^{3+} i Pr^{3+} . Ponadto prazeodym może mieć skłonność do zmiany stopnia utlenienia między +3 i +4, co mogłoby mieć znaczący wpływ na właściwości strukturalne, w szczególności podsieci tlenowej. Ponieważ jednak dostępne w literaturze wyniki wskazują na dominujący +3 stopień utlenienia prazeodymu w tym systemie, aby zweryfikować czy i jak zmiana stopnia utlenienia wpływa na właściwości materiału, dobrano referencyjnie jako domieszkę również tlenek neodymu. Tlenek neodymu w tym kontekście jest dobrym materiałem referencyjnym ze względu na bardzo zbliżony rozmiar promieni jonowych między prazeodymem i neodymem, przy jednoczesnej stabilności stopnia utlenienia neodymu Nd³⁺.

3 Technologia i metody charakteryzacji związków układu Bi₂O₃-RE₂O₃ (RE = Pr, Nd)

3.1 Preparatyka próbek do pomiarów

W niniejszej pracy przygotowano szereg próbek polikrystalicznych materiałów układów Bi₂O₃-Pr₂O₃ oraz Bi₂O₃-Nd₂O₃, opisanych wzorami ogólnymi Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} oraz Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5}. Wszystkie próbki były syntezowane metodą reakcji w ciele stałym. Do reakcji, jako materiały wyjściowe, wykorzystane zostały następujące tlenki: Bi₂O₃ (Sigma Aldrich, 99.9 %), Pr₆O₁₁ (Sigma Aldrich, 99.9 %) i Nd₂O₃ (Sigma Aldrich, 99.9 %). W przypadku Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} przygotowano składy o nominalnej wartości parametru x = 0.200; 0.225; 0.250; 0.275; 0.300; 0.325. Natomiast w przypadku Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5} przygotowano materiały o składzie x = 0.200; 0.275; 0.335. Bazując na danych dostępnych w literaturze a także doświadczeniach pracowni Zakładu Joniki Ciała stałego, opracowano następującą procedurę przygotowania próbek do badań:

a) Przygotowanie naważek odpowiednich reagentów zgodnie z równaniami:

$$3(1-x)Bi_2O_3 + xPr_6O_{11} \to 6Bi_{1-x}Pr_xO_{1,5} + xO_2(g)$$
(3.1),

$$(1-x)Bi_2O_3 + xNd_2O_3 \rightarrow 2Bi_{1-x}Nd_xO_{1,5}$$
 (3.2).

- b) Mieszanie substratów w alkoholu etylowym w młynie kulowym (agatowe kulki i pojemnik) przez 24 godziny, średnica kulek 15 mm, 240 obr./min.;
- c) Suszenie zawiesiny do uzyskania sypkiego proszku;
- d) Przeniesienie otrzymanego proszku do tygielków platynowych i synteza w atmosferze powietrza:
 - i. Związków Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} w temperaturze 800 °C przez 24 godziny, tempo grzania i chłodzenia 5 °C/min.;
 - ii. Związków Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5}: skład x = 0.200 w temperaturze 850 °C, a składy x = 0.275 i 0.335 w temperaturze 900 °C przez 24 godziny, tempo grzania i chłodzenia 5 °C/min.;

- e) Ponowne mielenie otrzymanych związków w młynie kulowym przez 24 godziny w etanolu z dodatkiem glikolu polietylowego, ułatwiającego formowanie pastylek;
- f) Wstępne formowanie pastylek w matrycach o średnicy 11 i 18 mm poprzez ściskanie jednoosiowe, a następnie ściskanie izostatyczne w prasie olejowej pod ciśnieniem około 400 MPa;
- g) Spiekanie pastylek w atmosferze powietrza na płytce platynowej:
 - i. Związki układu Bi-Pr-O w temperaturze 850 °C,
 - ii. Związki układu Bi-Nd-O w temperaturze 900 °C,

przez 10 godzin, tempo grzania i chłodzenia 2 °C/min.

Tak przygotowane proszki charakteryzują się żółtawą barwą, natomiast pastylki po spieczeniu przybierają kolor bardziej brązowy. Gęstość względna pastylek, wyznaczona metodą Archimedesa, osiągnęła wartości rzędu 95 ÷ 98 % wartości teoretycznej otrzymanej na podstawie analizy metodą Rietvelda danych dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (więcej w rozdziale 4.1). Do badań własności elektrycznych użyto trzech rodzajów próbek:

- Do pomiarów przewodności prostopadłościenne bloki o wymiarach około 6 x 3 x 2 mm³, wycięte z mniejszych pastylek;
- Do precyzyjnych pomiarów elektrycznych małe pastylki o średnicy 11 mm i grubości około 2 mm;
- Do pomiarów liczb przenoszenia duże pastylki o średnicy 18 mm i grubości około 1 ÷ 2 mm.

3.2 Techniki pomiarowe

Wstępne informacje

Do określenia właściwości fizycznych badanych związków wykorzystano szereg technik pomiarowych. Właściwości termiczne badano przy pomocy różnicowej analizy termicznej i termograwimetrii. Właściwości strukturalne określono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i neutronowej. Właściwości elektryczne badano wykonując pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej, a także wykonując pomiary liczb przenoszenia. Wykorzystanie tych technik pomiarowych pozwoliło w dalszej części na kompleksową analizę wyników i określenie zależności pomiędzy różnymi właściwościami fizycznymi badanych materiałów.

Wszystkie badania, poza dyfrakcją neutronów, wykonano w pracowniach Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej.

3.2.1 Analiza termiczna

Metoda różnicowej analizy termicznej DTA (ang. *Differential thermal analysis*) jest metodą badawczą pozwalającą na badanie procesów termodynamicznych zachodzących w badanym materiale wraz ze zmianą temperatury. Procesom termodynamicznym zachodzącym w badanej próbce (reakcja chemiczna, zmiana stanu skupienia, przejście fazowe itp.) towarzyszy zazwyczaj wydzielenie do otaczającej próbkę atmosfery lub pobranie z niej pewnej ilości energii oraz zmiana ciepła właściwego.

Metoda DTA umożliwia zaobserwowanie tych efektów poprzez porównanie zachowania (temperatury) badanej próbki i próbki referencyjnej podczas jednostajnego grzania lub chłodzenia. Typowy układ pomiarowy złożony jest z pieca komorowego, w środku którego umieszczone są tygielki na próbkę referencyjną i próbkę badaną. Próbką referencyjną najczęściej jest pusty tygielek, identyczny do tego, w którym umieszczona jest próbka. Do każdego z tygielków podłączony jest czujnik temperatury (termopara) co umożliwia odczyt temperatury w każdym z tygielków w trakcie ich podgrzewania lub chłodzenia. Ponieważ obie próbki znajdują się w jednej komorze, do obu próbek dostarczana jest taka sama ilość ciepła. Jednak ze względu na różnicę w pojemnościach cieplnych, wzrost temperatury próbki referencyjnej i badanej następuje z różną szybkością. Ponieważ szybkość grzania jest stała, wzrost temperatury w obu próbkach powinien być liniowy, a krzywe zmiany temperatury próbek powinny być równoległe względem siebie. W momencie, gdy w badanej próbce zachodzi jakiś proces termiczny, zmiana temperatury zachodzi w niej inaczej niż w próbce referencyjnej, gdzie temperatura nadal rośnie liniowo. Na podstawie zmierzonej różnicy temperatur możliwe jest obliczenie efektu energetycznego danego procesu [77]. DTA często zintegrowane jest z termograwimetria (ang. Thermogravimetry – TGA), która umożliwia bardzo dokładny pomiar zmiany masy badanego materiału. Powiązanie DTA z TGA jest szczególnie istotne w analizie procesów, którym towarzyszy wydzielanie się lub absorbcja gazów np. w reakcjach syntezy albo reakcjach typu red-ox [78].

Badania metodą różnicowej analizy termicznej połączonej z termograwimetrią (*DTA/TG*) przeprowadzono na urządzeniu SDT Q600 TA dla wszystkich przygotowanych składów zsyntetyzowanych próbek proszkowych. Próbki umieszczano w tygielkach alundowych. Pomiary wykonano w zakresie temperatur 25 - 900 – 25 °C, przy tempie grzania

47

i chłodzenia 10 °C/min w powietrzu. Wybrane składy poddane zostały trzem takim cyklom, na początku w przedmuchu powietrza, następnie argonu i na koniec z powrotem w powietrzu. Miało to na celu zaobserwowanie ewentualnych efektów związanych ze zmianą masy, a w konsekwencji stopnia utlenienia związku, w zależności od zawartości tlenu w atmosferze.

3.2.2 Metody dyfrakcyjne

Charakterystyka ogólna

Metody dyfrakcyjne stanowią jedne z najpotężniejszych i najpowszechniej stosowanych metod do charakteryzacji właściwości strukturalnych materiałów krystalicznych. Oddziaływanie promieniowania lub cząstek z badaną próbką stanowi pewien charakterystyczny "odcisk palca" badanego związku i dostarcza informacji o jego strukturze krystalicznej. Oddziaływanie to zależy także od długości i typu fali padającej na kryształ. Ponieważ w tej pracy wykorzystano metody dyfrakcji rentgenowskiej i neutronów , zostaną one omówione bardziej szczegółowo w dalszej części. Wcześniej należy jednak omówić sposób, w jaki dane fale oddziałują z materią, ponieważ opis ten będzie tak samo poprawny dla obu metod dyfrakcyjnych [6].



Rysunek 3.1. Schematycznie przedstawione oddziaływanie fali z płaszczyznami atomowymi.

Opis dyfrakcji fali na atomach tworzących kryształ został zaproponowany przez Braggów [79]. Zauważyli oni, że kryształ może być przedstawiony jako składający się z kolejnych warstw (płaszczyzn) atomów, które posiadają właściwości zwierciadeł półprzepuszczalnych. W momencie kiedy na płaszczyznę pada wiązka fali pod kątem θ , ulega ona częściowemu odbiciu od powierzchni pod tym samym kątem, częściowo natomiast jest przepuszczana, w wyniku czego napotka ona kolejną płaszczyznę, oddaloną o odległość *d* od pierwszej. Proces ten będzie się powtarzać na kolejnych płaszczyznach do pełnego odbicia na pewnej skończonej głębokości. Jak wynika z rysunku 3.1, na którym schematycznie przedstawiono ten proces, wiązka odbita od kolejnej płaszczyzny pokonuje pewien dodatkowy odcinek - różnicę dróg optycznych - który jest równy:

$$AB + BC = 2dsin\theta \tag{3.3}.$$

Aby te dwie fale odbite od tych sąsiednich płaszczyzn dodały się (konstruktywna interferencja odbitych promieni), różnica dróg optycznych musi być wielokrotnością długości padającej fali, czyli spełniony musi być warunek:

$$AB + BC = n\lambda \tag{3.4},$$

czyli w efekcie:

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{3.5}.$$

Równanie (3.5) określane jest mianem prawa Bragga. Warto w tym momencie zwrócić uwagę, że model dość mocno upraszcza rzeczywiste zjawiska zachodzące w krysztale, chociażby ze względu na fakt, że dyfrakcja zachodzi w wyniku oddziaływania fali z materią (atomami), omawiane płaszczyzny zaś stanowią jedynie pewien model fizyczny. Chociaż istnieją inne modele, które opisują bardziej precyzyjnie zjawisko dyfrakcji (np. prawo Lauego), to właśnie ze względu na swoją prostotę do interpretacji wyników eksperymentalnych uzyskanych z metod dyfrakcyjnych tak często wykorzystuje się zależność z równania (3.5) [6].

Dyfrakcja rentgenowska

Promieniowanie X (zwane też promieniowaniem rentgenowskim) jest falą elektromagnetyczną, której długość jest rzędu 1 Å. Ponieważ długość promieniowania rentgenowskiego jest porównywalna z typowymi odległościami międzyatomowymi w krysztale, to w wyniku interakcji promieniowania X z materią możliwe jest zaobserwowanie zjawiska dyfrakcji.

Promieniowanie rentgenowskie może powstać na przykład w wyniku oddziaływania wysokoenergetycznych, naładowanych cząstek z materią. W lampach rentgenowskich promieniowanie X powstaje w wyniku uderzenia wiązki elektronów rozpędzonych napięciem około 30 kV w metalową anodę. Najczęściej anoda wykonana jest z miedzi ale stosuje się także

inne metale takie jak chrom, żelazo, molibden czy srebro, które generują promieniowanie o odmiennych długościach fali charakterystycznych dla danej anody. Np. w przypadku anody miedzianej uderzające elektrony posiadają dostateczną energię aby zjonizować niektóre z elektronów znajdujących się na orbitalu elektronowym *Is* (powłoka *K*). W konsekwencji jeden z elektronów znajdujących się na zewnętrznym orbitalu (*2p* lub *3p*) natychmiast przeskakuje do wolnego położenia na orbitalu *Is*, a różnica energii zostaje uwolniona w postaci promieniowania rentgenowskiego. Wartość uwolnionego kwantu energii jest ściśle określona i w przypadku przejścia $2p \rightarrow Is$ (tzw. *Ka*) długość tej fali wynosi 1.5418 Å, a w przypadku przejścia $3p \rightarrow Is$ (*Kβ*) długość fali wynosi 1.3922 Å. Dodatkowo, promieniowanie *Ka* jest dubletem, tzn. występują dwie zbliżone długości fali, *Ka*₁ = 1.54051 Å i *Ka*₂ = 1.54433 Å, związane z rozszczepieniem poziomów energetycznych. Oprócz tego charakterystycznego, monochromatycznego promieniowania związanego ze strukturą elektronową, w wyniku wyhamowywania oraz zakrzywiania torów padających elektronów, generowane jest również tzw. "białe" promieniowanie tła.

Ponieważ intensywność promieniowania $K\alpha$ jest w przybliżeniu dwa razy większa niż $K\beta$, właśnie ta linia jest najczęściej wykorzystywana w metodzie dyfrakcyjnej. W przypadku lampy miedzianej żeby wyodrębnić pożądaną linię, często stosowane są filtry z folii niklowej, która skutecznie blokuje promieniowanie $K\beta$ [80].

Główną zaletą techniki dyfrakcji rentgenowskiej jest jej dostępność i relatywna prostota w zastosowaniu. Należy jednak mieć świadomość ograniczeń tej metody. Ponieważ promieniowanie rentgenowskie rozpraszane jest głównie na elektronach, to prawdopodobieństwo interakcji promieniowania X z atomem jest proporcjonalne do masy atomowej danego pierwiastka. W praktyce oznacza to, że np. kiedy badane są tlenki metali, dyfrakcja zachodzi głównie na ciężkich kationach metali, podczas gdy jony tlenu pozostają praktycznie "niewidoczne" dla promieniowania X.

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej dla wszystkich badanych w pracy próbek zostały przeprowadzone na jednym z dwóch urządzeń znajdujących się na Wydziale Fizyki PW: dyfraktometru Philips X'pert Pro z zamontowanym detektorem X'Celerator, z lampą Cu generującej promieniowanie $K\alpha$ i filtrem Ni do monochromatyzacji wiązki oraz dyfraktometru PANalytical Empyrean Series 2, z zamontowanym detektorem PIXcel^{3D} z lampą Cu generującą promieniowanie $K\alpha$ i filtrem Ni do monochromatyzacji wiązki. Do dokładnej analizy metodą Rietvelda, pomiary w temperaturze pokojowej zostały przeprowadzone w zakresie kąta 20 5 - 105° z krokiem 0.0131 ° przy efektywnym czasie na krok wynoszącym 250 sekund (na dyfraktometrze PANalytical Empyrean). Pomiary wysokotemperaturowe zostały

przeprowadzone przy użyciu przystawki Anton-Paar HTK 1200N. Pierwszy i ostatni pomiar wykonywano w temperaturze pokojowej, pozostałe natomiast w przedziale 100 - 800 - 100 °C z krokiem temperaturowym wynoszącym 50 °C. Dane były zbierane w zakresie kąta 20 5 – 105 ° z krokiem 0.033 ° przy efektywnym czasie na krok wynoszącym 50 sekund.

Dyfrakcja neutronów

Jak wspomniano w poprzedniej części, promieniowanie X oddziałuje głównie z pierwiastkami ciężkimi. Aby poznać położenia krystalograficzne lżejszych pierwiastków, takich jak tlen czy lit, stosuje się głównie dyfrakcję neutronów.

Typowym źródłem neutronów wykorzystywanych do dyfrakcji są reaktory jądrowe, w których prędkość, a więc również i długość fali (na bazie zależności de Broglie'a) neutronów, determinowana jest przez temperaturę reaktora. Tak generowane neutrony jednak posiadają szerokie spektrum długości fali (0.5 – 3 Å). Nie posiadają one również charakterystycznej krawędzi o ściśle określonej długości i wysokiej intensywności, w przeciwieństwie do promieniowania rentgenowskiego. Dlatego aby uzyskać wiązkę monochromatyczną niezbędne jest wykorzystywanie filtrów do monochromatyzacji wiązki. Jednakże prowadzi to do osłabienia i tak niezbyt intensywnej wiązki neutronów. Z tego powodu, aby uzyskać odpowiednio intensywny sygnał pochodzący od próbki, do przeprowadzenia eksperymentu potrzebna jest dostatecznie duża objętość badanego materiału [81].

Alternatywnym źródłem neutronów są tak zwane źródła pulsacyjne sprzężone z analizą czasu przelotu (ang. *time-of-flight, TOF*). Neutrony w tej metodzie uzyskuje się poprzez bombardowanie tarcz z ciężkich metali wysokoenergetycznymi cząsteczkami, najczęściej protonami. Dzięki wysokiej wydajności takiego procesu (na jeden proton przypada nawet do 30 wyemitowanych neutronów), możliwe jest uzyskanie strumienia neutronów o wysokim natężeniu. W metodzie *TOF* pełne spektrum długości fali neutronów jest wykorzystywane w eksperymencie, natomiast kąt dyfrakcji, θ , jest stały. Oznacza to, że w tego typu eksperymentach, zmienne w równaniu (3.5) są długość fali λ (chociaż technicznie rzecz biorąc mierzony jest właśnie *TOF* i dyfraktogramy neutronowe często przedstawia się w funkcji tego parametru) i odległość płaszczyzn międzyatomowych *d*, w przeciwieństwie do np. dyfrakcji rentgenowskiej, gdzie to długość fali jest stała. Pomiary w pełnym spektrum umożliwiają szybkie zebranie danych pomiarowych [6].

Jak już wspomniano, główną zaletą dyfrakcji neutronów jest możliwość obserwowania dyfrakcji również lżejszych pierwiastków, ponieważ dyfrakcja neutronów nie jest w sposób bezpośredni zależna od masy atomowej pierwiastka. Wynika to z faktu, że neutrony

rozpraszane są na jądrach atomowych, w efekcie czego amplituda rozpraszania nie jest proporcjonalna do masy atomowej, jak w przypadku rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Z tego powodu jednak nie wszystkie pierwiastki dają się zaobserwować z wykorzystaniem tej techniki pomiarowej. Na przykład atomy wanadu oddziałują z falą neutronów w minimalnym stopniu (ma to jednak swoje zalety - pojemniki na próbki bardzo często są wykonane właśnie z wanadowej blachy). Wadą tej metody natomiast są duże koszty, zarówno w budowie urządzenia jak i w jego utrzymaniu. Z tego powodu na świecie znajduje się niewiele źródeł neutronów do dyfrakcji. W Europie warto wyszczególnić chociażby Rutherford-Appleton Laboratory znajdujące się w Anglii czy też Institut Laue-Langevin (ILL) Grenoble we Francji.

Pomiary metodą proszkowej dyfrakcji neutronów zostały wykonane na próbkach Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5}, gdzie x = 0.200 i 0.250 oraz wszystkich składów Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5}. Pomiary przeprowadzono na dyfraktometrze Polaris w ośrodku ISIS, Laboratorium Rutherford Appleton we współpracy z dr Isaacem Abrahamsem z Queen Mary University of London. W dalszej analizie wykorzystywano dane z detektorów rozpraszania wstecznego (130 - 160 °) i niskokątowego (28 - 42 °). Do pomiarów w temperaturze pokojowej próbki były umieszczone w cylindrach z cienkiej wanadowej blaszki o średnicy 7 mm, umieszczonych naprzeciwko detektora rozpraszania wstecznego. Pomiary w podwyższonej temperaturze natomiast przeprowadzano na próbkach umieszczonych w krzemionkowej rurce, które były umieszczane w wanadowych cylindrach. Wyniki były zbierane w przedziale temperaturowym 100 - 800 °C, z krokiem temperaturowym wynoszącym 50 °C. W temperaturze pokojowej i w 800 °C dane były zbierane w długim przedziale czasowym, odpowiadającym odpowiednio 1000 μ A h i 200 μ A h natężeniom wiązki protonów. Wyniki dla pozostałych temperatur zebrano w krótszym przedziale czasowym, odpowiadającym 30 μ A h.

Analiza Rietvelda

Wynikiem eksperymentu dyfrakcyjnego przeprowadzonego na ceramicznych materiałach proszkowych jest dyfraktogram. Analiza dyfraktogramu pozwala uzyskać bardzo wiele informacji dotyczących właściwości strukturalnych. W ten sposób można poznać nie tylko grupę symetrii badanego związku, ale również stałe sieci, rozmieszczenie atomów, parametry drgań termicznych atomów czy też cząstkowe obsadzenie danego położenia atomowego. Do przeprowadzenia analizy wyników najczęściej wykorzystuje się tak zwaną analizę metodą Rietvelda [82,83]. Metoda ta, pierwotnie zaproponowana przez Hugo Rietvelda

52

do analizy wyników dyfrakcji neutronów, może zostać równie dobrze wykorzystana do interpretacji wyników innych metod dyfrakcyjnych.

W analizie Rietvelda tworzony jest model struktury oraz generowany teoretyczny dyfraktogram (położenia, intensywności i kształt pików dyfrakcyjnych), który porównuje się do zmierzonego eksperymentalnie dyfraktogramu. Następnie dąży się do minimalizacji funkcji *W*, która określa różnicę pomiędzy danymi eksperymentalnymi i modelowymi:

$$W = \sum_{i} w_i \left[y_i(obs) - \frac{1}{c} y_i(calc) \right]^2$$
(3.6),

gdzie w_i jest pewną wagą przypisaną danemu punktowy, $y_i(obs)$ – obserwowana wartość intensywności sygnału, $y_i(calc)$ – wartość obliczona intensywności sygnału i $\frac{1}{c}$ – współczynnik proporcjonalności. W ogólności intensywność sygnału z równania (3.6) jest obliczana na podstawie zależności:

$$y_i(calc) = \sum_k I_k \Omega(2\theta_i, 2\theta_k)$$
(3.7),

gdzie I_k – intensywność k-tego refleksu, natomiast $\Omega(2\theta_i, 2\theta_k)$ – jest to funkcja opisująca profil dyfrakcyjny w danym modelu.

Procedurę dopasowania przeprowadza się do momentu uzyskania możliwie minimalnych odstępstw między dyfraktogramem eksperymentalnym i modelowym. Dobroć takiego dopasowania definiuje się przy użyciu tzw. ważonego czynnika rozbieżności R_{wp} :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i} w_{i} \left[y_{i}(obs) - \frac{1}{c} y_{i}(calc) \right]^{2}}{\sum_{i} w_{i} [y_{i}(obs)]^{2}}}$$
(3.8).

Współczynnik ten można wyrazić w ułamkach lub procentach. Praktyka pokazuje, że przy bardzo dobrej jakości dyfraktogramach (niski poziom szumu i dobry stosunek sygnału do szumu) możliwe jest uzyskanie wartości współczynnika R_{wp} nawet poniżej 2 %, natomiast za satysfakcjonujące wartości przyjmuje się zazwyczaj te do 8 % [6].

Dopasowanie modelu struktury metodą Rietvelda przeprowadzono z wykorzystaniem pakietu oprogramowania GSAS (*General Structure Analysis System*) [84]. Do dopasowań wykorzystano zarówno same dane z dyfrakcji rentgenowskiej jak i łączone dane pochodzące zarówno z dyfrakcji rentgenowskiej jak i dyfrakcji neutronów. Wizualizację modeli struktur krystalicznych wykonano z wykorzystaniem pakietu oprogramowania VESTA [85].

3.2.3 Spektroskopia impedancyjna

Jednym z celów niniejszej pracy jest zrozumienie mechanizmów transportu jonowego i poprawa przewodności jonowej. W związku z tym istotnym elementem pracy są badania przewodności elektrycznej. W przypadku przewodników jonowych bardzo rzadko w tym celu wykorzystuje się metody stałoprądowe, ponieważ stały kierunek przepływu prądu przez próbkę często prowadzi do blokowania się przepływających jonów na jednej z elektrod, co skutkuje tworzeniem się warstwy pasywacyjnej i w efekcie zwiększeniem oporności materiału. Aby zniwelować tego typu efekty dużo częściej stosuje się metody zmiennoprądowe, w szczególności spektroskopię impedancyjną. W metodzie tej przykłada się zmienny, sinusoidalny sygnał napięciowy o niewielkiej amplitudzie (zazwyczaj do 30 mV) i analizuje się odpowiedź na te pobudzenie. Mierząc natężenie prądu, a także przesunięcie fazowe pomiędzy sygnałem pobudzającym a odpowiedzią można wyznaczyć zespoloną impedancję badanej próbki *Z*:

$$Z(j\omega) = \frac{U(j\omega)}{I(j\omega)} = |Z|e^{j\varphi} = Z' - jZ''$$
(3.9),

gdzie Z' – część rzeczywista i Z'' – część urojona zespolonej impedancji, natomiast φ – przesunięcie fazowe i ω – częstotliwość sygnału. Wynik pomiarów impedancyjnych można powiązać z procesami zachodzącymi w materiale, takimi jak przewodnictwo ziaren i granic międzyziarnowych, procesy relaksacji dielektrycznych, właściwości pojemnościowe elektrodowej warstwy podwójnej, kinetyka procesów elektrodowych i inne. Bardzo często procesy te można zaobserwować dla pewnych charakterystycznych częstotliwości sygnału, dlatego też tego typu pomiary wykonuje się często w bardzo szerokim zakresie częstotliwości – od 10⁻³ Hz do nawet 10¹⁰ Hz. Ponieważ jednak pomiary w zakresie najniższych i najwyższych częstotliwości wymagają dodatkowych specjalistycznych urządzeń, typowe pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej przebiegają w zakresie ~10⁻¹ Hz – 10⁷ Hz [8].

Istnieje wiele sposobów graficznej prezentacji otrzymanych wyników spektroskopii impedancyjnej. Powszechnym sposobem wizualizacji wyników są tak zwane wykresy *Bodego*, na których impedancja (składowa rzeczywista lub urojona) przedstawiana jest w funkcji logarytmu częstotliwości – widmo impedancyjne. Inną, chyba najpopularniejszą, reprezentacją jest separacja składowej rzeczywistej i zespolonej impedancji (patrz równanie 3.9) i przedstawienie ich w ten sposób, że wartości składowej rzeczywistej znajdują się na osi odciętych, a zespolonej (dużo częściej przemnożone przez "-1") na osi rzędnych. Wykres taki nosi nazwę figury *Nyquista*, historycznie czasami również *Arganda*. Wykresy *Nyquitsa*, mimo że nie są reprezentacją w dziedzinie częstotliwości, również potocznie określane są jako widma impedancyjne. Dobór metody prezentacji wyników ma na celu lepszą wizualizację i uzyskanie informacji dotyczących procesów zachodzących w badanym materiale.

Obwody zastępcze

Wyniki pomiarów impedancyjnych dają się zamodelować za pomocą obwodów zastępczych, które mają na celu odwzorować procesy fizyczne zachodzące w materiale. Przykładowo, opornik *R* umożliwia modelowanie transportu ładunku przez materiał, natomiast kondensator *C* opisywać będzie blokowanie jonów. Do opisu rzeczywistych próbek elektrolitu stałego często wykorzystuje się również tak zwane *elementy o stałym kącie fazowym* (od ang. *constant phase angle* – w skrócie *CPE*). Impedancja takiego elementu w ogólności może być zapisana jako $Z = 1/Y(j\omega)^n$, gdzie *n* znajduje się w przedziale 0 < n < 1. Można zauważyć, że dla skrajnych przypadków, kiedy n = 0, element *CPE* jest równoważny opornikowi o oporze I/Y, a kiedy n = 1 otrzymujemy idealny, debajowski kondensator o pojemności *Y*. Czasami wyszczególnia się również przypadek, kiedy n = 0.5. Taki element nosi nazwę elementu Warburga. W tabeli 3.1 zestawiono wymienione elementy, ich symbole i wartości impedancji.

Oprócz samych elementów istotny jest również sposób ich połączenia. Łączenie szeregowe modeluje procesy zachodzące kolejno jeden po drugim, natomiast równoległe odwzorowuje procesy zachodzące równocześnie. Dynamiczniejsze procesy (czyli przebiegające w zakresie wyższych częstotliwości) widoczne będą po lewej stronie figury Nyquista, natomiast te procesy, które mają mniejszą stałą czasową uwidocznią się po prawej stronie, w zakresie niższych częstotliwości.

Element układu	Symbol	Impedancja
Opornik	R	R
Kondensator	С	$-j/\omega C$
Cewka indukcyjna	L	jωL
СРЕ	Р	$\frac{(\cos n\pi/2 - j\sin n\pi/2)}{Y_0\omega^n}$
Warburg	W	$\frac{(1-j)}{Y_0\sqrt{2\omega}}$

Tabela 3.1. Elementy układu zastępczego, ich oznaczenie i wartości impedancji.

W tabeli 3.2 zaprezentowano przykładowe obwody zastępcze, które mogą odwzorowywać procesy zachodzące w modelowym polikrysztale pod wpływem zmiennego pola elektrycznego, wraz z wygenerowanymi na bazie tych obwodów figurami Nyquista. Transport ładunku przez sieć krystaliczną może być odwzorowany za pomocą równolegle połączonego opornika i kondensatora – (RC), a uzyskana odpowiedź będzie miała kształt regularnego półkola na figurze Nyquista. Połączenie ze sobą szeregowo równolegle połączonych oporników i kondensatorów – (RC)(RC) – prowadzi do uzyskania dwóch półkoli na wykresie impedancyjnym. Obecność dwóch półkoli najczęściej związane będzie z separacją dyspersji związanej z procesami transportu ładunku wewnątrz ziarna krystalicznego i na granicach międzyziarnowych. Pierwsze półkole, obserwowane w obszarze wyższych częstotliwości, odpowiada procesowi przewodnictwa wewnątrz ziaren. Drugie, widoczne w obszarze niższych częstotliwości, odpowiada procesowi przewodnictwa wewnątrz belnak jedynie wtedy, kiedy stałe czasowe tych dwóch procesów ($\tau = RC$) różnią się co najmniej o dwa rzędy wielkości.

W tabeli 3.2 przedstawiono również obwody zastępcze symulujące procesy, które mogą wystąpić na modelowym styku próbka-elektroda. Procesy zachodzące w tym obszarze mają zazwyczaj wolniejszą kinetykę reakcji, dlatego też uwidaczniają się z prawej strony wykresu impedancji w reprezentacji Nyquista. Kształt odpowiedzi tej części wykresu w dużej mierze zdeterminowany jest rodzajem elektrody. I tak np. w przypadku użycia idealnej odwracalnej elektrody możliwa jest dyfuzja ruchliwych jonów, co powinno objawiać się obecnością prostej linii o kącie nachylenia 45 °. Tego typu proces może być zamodelowany elementem Warburga, jak pokazano w tabeli 3.2 dla układu zastępczego (RC)W. Z drugiej strony stosowanie elektrody nieodwracalnej doprowadzi do gromadzenia się ruchliwych jonów na styku

elektroda-elektrolit i w efekcie powstania warstwy podwójnej, blokującej dalszy ruch jonów. Taka warstwa podwójna obdarzona jest pewną pojemnością, dlatego też może być zamodelowana z wykorzystaniem kondensatora, jak przedstawiono dla układu (RC)C.



Tabela 3.2. Przykładowe schematy układów zastępczych wraz z figurami Nyquista, które im odpowiadają.

Impedancja rzeczywistych próbek

Figury Nyquista rzeczywistych układów, w przeciwieństwie do tych przedstawionych w tabeli 3.2, często mają dużo bardziej skomplikowany przebieg. Półkola mogą nakładać się na siebie, ich środki leżą poniżej osi rzeczywistych, a część "elektrodowa" ma nieregularny kształt. Z tego powodu układy zastępcze często składają się z kilku lub nawet kilkunastu elementów. Doboru odpowiedniego układu zastępczego, a także dopasowanie wartości dla poszczególnych elementów, dokonuje się przy wykorzystaniu specjalistycznych programów komputerowych. W niniejszej pracy do wyznaczenia wartości obwodu zastępczego użyto programu FIRDAC. W programie tym dopasowania prowadzone są nieliniową metodą najmniejszych kwadratów [86].

Warto dodać, że szybkość kinetyki procesów zachodzących w materiale zależna jest od temperatury. Tak więc w niższych temperaturach, ze względu na przyjęte w eksperymencie okno częstotliwościowe, objawić się mogą jedynie (czasami nawet w niepełnym wymiarze) procesy zachodzące w objętości elektrolitu. Z drugiej strony, w podwyższonych temperaturach procesy mogą zachodzić na tyle dynamicznie, że widoczne będą jedynie te, które przebiegają na styku elektroda-elektrolit. Niezależnie od powyższego, punkt styku ostatniego półkola i obszaru elektrodowego z osią odciętych określa wartość całkowitego oporu, R_t , badanej próbki. Znajomość całkowitego oporu i wymiarów próbki, to jest jego długości l i pola powierzchni poprzecznej *S* pozwala na wyznaczenie przewodności zgodnie z zależnością:

$$\sigma_t = R_t \frac{l}{S} \tag{3.10}.$$

Pomiary spektroskopii impedancyjnej badanych związków wykonano na prostopadłościennych próbkach, których podstawy zostały napylone platyną metodą rozładowania katodowego. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem zautomatyzowanego systemu bazującego na analizatorze widma Solartron 1255, połączonego z automatycznym konwerterem natężenia/napięcia. Dane zostały zebrane w przedziale częstotliwości od 10⁰ Hz do 10⁶ Hz, w przedziale temperaturowym wynoszącym około 200 - 800 °C, z krokiem temperaturowym wynoszącym 5 – 20 °C. Widma impedancyjne zbierano przy dwóch cyklach grzania i chłodzenia, przy ustabilizowanej temperaturze. Wszystkie pomiary wykonywano w atmosferze otoczenia. Dla wybranego składu, Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}, wykonano również analogiczne pomiary w przepływie argonu. Pomiar impedancyjny powtarzany był do momentu uzyskania wymaganej spójności (2 % tolerancji dryfu), lub maksymalnie dla dziesięciu powtórzeń. Procedura została szczegółowo opisana w pracy dr hab. inż. Józefa Dygasa [86].

W pracy przeprowadzono także pomiary impedancyjne w tak zwanym trybie *quasi*liniowym. Dane w tym trybie zbierano z krokiem temperaturowym wynoszącym 1 °C przy stałym tempie chłodzenia 0.5 °C/min, w przedziale temperaturowym 200 - 800 °C. By zapewnić jak najkrótszy czas pojedynczego pomiaru, skany wykonywano w wąskim przedziale częstotliwości wynoszącym 10^3 Hz – 10^4 Hz. Zakres częstotliwość dobrano tak, by możliwy był odczyt całkowitego oporu próbki w całym badanym zakresie temperatur.

Dodatkowo, precyzyjne badania właściwości elektrycznych, w tym właściwości dielektrycznych, przeprowadzono przy pomocy układu Solartron 1260 wraz ze wzmacniaczem, sprzężonych z układem do pomiarów dielektrycznych Novocontroll. Taki układ umożliwia

pomiary o bardzo dużych oporach $(10^{12} \Omega)$ i w szerokim zakresie częstotliwości $(10^{-2} - 10^7 \text{ Hz})$. Pozwala to badać impedancję próbek w temperaturach bliskich temperatury pokojowej. Pomiary tego typu wykonano na próbkach w kształcie pastylki o promieniu ok. 10 mm i grubości ok. 2 mm związków Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} (*x* = 0.200; 0.250; 0.325) w zakresie temperatur ok. $350 - 50 \degree$ C w trakcie chłodzenia.

Dla wybranych składów związku Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} (x = 0.200; 0.250; 0.325) przeprowadzono pomiary stabilności przewodności podczas długoterminowego wygrzewania w ustalonej temperaturze (pomiary stabilności). Pomiary te również przeprowadzono na próbkach prostopadłościennych, z napylonymi elektrodami złotymi. Widma impedancyjne były mierzone na analizatorze widma Novocontrol alpha-N, w przedziale częstotliwości od 10⁰ Hz do 10⁶ Hz. Próbki wygrzewano w temperaturze 650 °C przez ponad 800 godzin, a widmo impedancyjne rejestrowane było co ok. godzinę.

3.2.4 Liczby przenoszenia

Przewodniki jonowe oprócz przewodnictwa jonowego często charakteryzują się również występowaniem niewielkiej składowej przewodnictwa elektronowego. Należy podkreślić, że o ile materiał elektrolityczny powinien charakteryzować się czysto jonowym przewodnictwem, o tyle w przypadku materiałów elektrodowych mieszane przewodnictwo eletronowo-jonowe jest wręcz pożądane. Udział przewodnictwa jonowego (lub elektronowego) definiuje się za pomocą stosunku przewodnictwa jonowego do całkowitej przewodności i nazywany jest liczbą przenoszenia:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_t} \tag{3.11},$$

gdzie σ_i jest wartością przewodności jonowej a σ_t to przewodność całkowita, czyli suma wszystkich składowych przewodności.

Określenie udziału składowych przewodnictwa, czyli wyznaczanie liczb przenoszenia, jest bardzo ważne zarówno ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych. W przypadku przewodników jonów tlenu jedną z popularniejszych metod wyznaczania liczb przenoszenia jest metoda Wagnera [87]. W metodzie tej buduje się tzw. ogniwo stężeniowe, czyli wytwarza się gradient ciśnienia parcjalnego tlenu w poprzek warstwy/membrany badanego materiału poprzez dostarczenie po obu jej stronach gazów o różnym ciśnieniu parcjalnym tlenu.

Powoduje to wytworzenie się w materiale siły elektromotorycznej ε_{obs} . Teoretycznie w przypadku przewodności czysto jonowej uzyskana wartość tej siły elektromotorycznej byłaby równa co do wartości napięciu Nernsta E_N , które dla ciśnień parcjalnych tlenu po obu stronach próbki, wynoszących odpowiednio pO_1 i pO_2 można zdefiniować jako:

$$\varepsilon_N = \frac{RT}{4F} ln \frac{pO_2}{pO_1} \tag{3.12},$$

gdzie R – stała gazowa, T – temperatura, a F – stała Faraday'a. Tak więc w metodzie Wagnera liczby przenoszenia można zdefiniować jako stosunek wartości eksperymentalnej i teoretycznej siły elektromotorycznej, czyli:

$$t_i = \frac{\varepsilon_{obs}}{\varepsilon_N} \tag{3.13}.$$

Problemem w stosowaniu metody Wagnera są pojawiąjące się na powierzchni membrany i na złączu próbka-elektroda efekty polaryzacyjne. Zwiększają one efektywnie oporność materiału, przez co zaniżają wartości mierzonej jonowej liczby przenoszenia. Aby zniwelować ten efekt Gorelov zaproponował modyfikację metody, w ramach której do obwodu pomiarowego wprowadzony został opornik bocznikujący o znanej wartości R_e [88]. Przepływ prądu przez ten opornik i pomiar jego natężenia pozwala na wyznaczenie elektronowej składowej przewodności próbki, równolegle do pomiaru składowej jonowej w ogniwie stężeniowym. W ten sposób jonową liczbę przenoszenia można zapisać jako:

$$t_i = 1 - t_e = 1 - \frac{R_t}{R_e}$$
(3.14).

W Zakładzie Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej dokonano dalszej modyfikacji metody Gorelova – zamiast opornika bocznikującego do układu pomiarowego wstawiono zewnętrzne źródło napięcia E_{ext} . Pozwala to kompensować napięcie Nernsta zewnętrznym napięciem przyłożonym do ogniwa w warunkach znanej różnicy ciśnień parcjalnych tlenu po obu stronach próbki. Prowadzi to do zaniku prądu jonowego płynącego przez próbkę i w efekcie do niwelacji efektów polaryzacyjnych – przez próbkę płynie jedynie prąd elektronowy [89].

Składowe jonowe i elektronowe przewodności całkowitej zostały wyznaczone z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody pomiarów siły elektromotorycznej. Pomiary wykonano na pastylkach związku Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} (x = 0.200; 0.250; 0.325), których średnica wynosiła ok. 17 mm, a grubość ok. 2 mm. Na środku podstawy z obu stron została napylona metodą rozpylania katodowego warstwa platyny o średnicy około 10 mm. Dla zapewnienia większej porowatości, i w efekcie lepszej wymiany tlenu z otoczeniem, na wcześniej napyloną platynę naniesiono dodatkowo warstwę pasty platynowej. Pomiary przeprowadzone zostały w celce, w której z jednej strony powierzchnia próbki była wystawiona na kontakt z tlenem, a z drugiej strony z powietrzem (pO₂ = $1.01 \cdot 10^5$ Pa): Pt | próbka | Pt : O₂ (pO₂ = $0.2095 \cdot 10^5$ Pa), z zewnętrznym źródłem zmiennego napięcia. Zastosowany układ pomiarowy wraz z metodą został opisany tutaj [90]. Pomiary zostały przeprowadzone w trakcie chłodzenia w zakresie temperatur wynoszącym 800 – 500 °C z krokiem temperaturowym 20 °C.

3.2.5 Modelowanie przewodności

Na podstawie wyników pomiarów uzyskanych za pomocą metody spektroskopii impedancyjnej możliwe było wykonanie wykresów Arrheniusa przewodności. Nieliniowość w obszarze *premeltingu* na wykresie Arrheniusa przewodności zamodelowano na podstawie modeli omówionych w podrozdziale 2.1.5, w szczególności zaś wykorzystując model *cuberoot*. Modelowanie przewodności dla związków Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} (x = 0.200; 0.225; 0.250; 0.275; 0.300; 0.325) a także Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5} (x = 0.275; 0.335) przeprowadzono z wykorzystaniem własnoręcznie napisanego skryptu w programie MatLAB. Dopasowanie wykonywano poprzez minimalizację funkcji:

$$E = \sum_{i=1}^{n} \left[log_{10} (\sigma_{i,exp} T_i) - log_{10} (\sigma_{i,calc} T_i) \right]^2$$
(3.15),

gdzie $\sigma_{i,exp}$ – wartość eksperymentalna i $\sigma_{i,calc}$ – wartość obliczona przewodności. Minimalizacji funkcji z równania 3.15 dokonywano wykorzystując funkcję *fininsearch* programu MatLAB. Algorytm tej funkcji wykorzystuję metodę Neldera-Mead'a wyszukiwania wartości parametrów [91]. Algorytm następnie poszukuje minimum w ten sposób, że przekształca kontur (najpierw przez rozciągnięcie a następnie przez zawężenie) tak, aby wartość środka ciężkości tego konturu uzyskała możliwie minimalną wartość w stosunku do wartości środka ciężkości uzyskanego w poprzedniej iteracji. Zaletą tego algorytmu jest jego prostota a także odporność na zablokowanie się w minimum globalnym, wadą natomiast to, że jest stosunkowo wolna [92]. Dobroć uzyskanego dopasowania określano w oparciu o wartość błędu średniokwadratowego (ang. *Mean squared error – MSE*), zdefiniowanego jako:

$$MSE = \frac{E}{n-m} \tag{3.16},$$

gdzie n – liczba punktów pomiarowych i m – liczba parametrów. Dopasowania wykonywane były do momentu uzyskania możliwie najmniejszej wartości *MSE*.

4 Badanie właściwości strukturalnych związków układu Bi₂O₃-RE₂O₃ (RE = Pr, Nd)

4.1 Struktura krystaliczna w temperaturze pokojowej

W celu identyfikacji struktury krystalicznej uzyskanych związków układu podwójnego Bi-Pr-O i Bi-Nd-O wykonano pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Wyniki pomiarów wykonanych w temperaturze pokojowej zaprezentowano na rysunku 4.1. Wszystkie dyfraktogramy posiadają ten sam kształt, charakterystyczny dla bizmutowych związków o strukturze romboedrycznej.



Rysunek 4.1. Zbiorcze dyfraktogramy uzyskane w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu metody dyfrakcji rentgenowskiej dla związków układu podwójnego a) Bi-Pr-O i b) Bi-Nd-O.

Analiza metodą Rietvelda wykazała, że wszystkie otrzymane związki układów Bi-Pr-O i Bi-Nd-O są monofazowe. Model struktury krystalicznej bazował na modelu komórki romboedrycznej w grupie symetrii R -3 m, podobny do zaproponowanego wcześniej przez Drache'a i innych [69]. Parametry modelu – współrzędne położeń, obsadzenie położeń i parametr termiczny - będące wynikiem dopasowania dyfraktogramów rentgenowskiego i neutronowych związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}, zestawiono w tabeli 4.1. Początkowo procedura dopasowywania zakładała udokładnianie wartości obsadzenia położeń O(2) i O(3), bez żadnych dodatkowych więzów. Uzyskane wartości obsadzenia oscylowały wokół sumarycznej wartości 1.25, zgodnej z nominalną stechiometrią tlenową przy założeniu stopnia utlenienia prazeodymu 3+. Z tego powodu w dalszej procedurze ustalono sumaryczną obsadzenie położeń O(2) i O(3) jako stałą, zgodną ze stechiometrią, pozwolono jedynie na zmianę obsadzenia względnego położeń O(2) i O(3) tak, aby spełnić warunek O(2) + O(3) = 1.25. Więcej danych świadczących o 3+ stopniu utlenienia prazeodymu w tym układzie zostanie omówionych w podrozdziałach 5.3, 6.3 i 7.2.

25 °C (Faza β ₂)									
Atom	Poł.	X	у	Z	obsadzenie	U11=U22 (Å ²) ^a	U33 (Å ²)	U13 (Å ²)	
Bi/Pr (1)	3 a	0.0	0.0	0.0	0.25/0.75	0.0133(4)	0.0375(8)	0.0066(2)	
Bi (2)	6c	0.0	0.0	0.22491(2)	1	0.0250(3)	0.0108(3)	0.0126(2)	
O (1)	6c	0.0	0.0	0.30075(4)	1	0.0279(4)	0.0200(5)	0.0140(2)	
O(2)	6c	0.0	0.0	0.09147(6)	0.838(4)	0.096(1)	0.0246(8)	0.048(1)	
O (3)	6c	0.0	0.0	0.44304(2)	0.412(4)	0.154(4)	0.047(3)	0.077(2)	

Tabela 4.1. Parametry modelu struktury związku Bio.750Pro.250O1.5.

Na rysunku 4.2 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie i neutronowe wraz z krzywą dopasowania otrzymaną dla tego związku. Dyfraktogramy pozostałych związków, a także tabele z parametrami dopasowań wszystkich związków zostały umieszczone w załączniku (tabele Z.1-Z.6 i rysunki Z.1-Z.5).




Rysunek 4.2. Dopasowane profile dyfrakcyjne a) rentgenowskie, b) neutronowe rozpraszania wstecznego i c) neutronowe nisko kątowe związku Bi_{0.75}Pr_{0.25}O_{1.5}. Na dyfraktogramach przedstawiono wyniki pomiarowe ("+"), obliczone (linia ciągła), a także różnice (poniżej). Położenia refleksów wskazano znacznikami natomiast gwiazdką (*) oznaczono refleksy, które przypisano obecności nadstruktury.

Jak widać na rysunku 4.2a, zastosowany model jest wystarczający, aby opisać położenia wszystkich refleksów występujących na dyfraktogramie rentgenowskim. Jednakże na dyfraktogramach neutronowych (rysunek 4.2b i 4.2c) można zaobserwować pewne słabe refleksy, nieuwzględnione przez model. Ponieważ dodatkowe piki obecne są jedynie na dyfraktogramach neutronowych, może to wskazywać na obecność nadstruktury w podsieci anionowej. Pomiary dyfrakcji elektronów, przeprowadzone przez Obbade i innych [93] wskazywały na istnienie wektora modulacji w kierunku [-111] dla różnych związków układu podwójnego Bi₂O₃-RE₂O₃ o strukturze romboedrycznej, co również wskazuje na obecność nadstruktury. Uzyskane w niniejszej pracy wyniki nie są jednak wystarczające do pełnego opisu tej nadstruktury.

Jak przedstawiono na rysunku 4.3, a także jak opisano w podrozdziale 2.2.4, struktura fazy β_2 może być przedstawiona jako struktura warstwowa. Każda z warstw składa się z neutralnych elektrycznie bloków fluorytowych (M₃O_{4.5})_n. Poszczególne bloki oddziela przestrzeń van der Waalsa. W fazie β_2 w temperaturze pokojowej nie obserwuje się położeń atomowych w przestrzeni van der Waalsa. Grubość bloków wynosi ok. 6 Å, natomiast grubość przestrzeni van der Waalsa ok. 3.2 Å. Wartości te można obliczyć na podstawie wyznaczonych w dopasowaniu współrzędnych położenia Bi(2) oraz stałej sieci c, co schematycznie przedstawiono na rysunku 4.3.



Rysunek 4.3. Schemat struktury krystalicznej fazy β₂. Literą G oznaczono grubość przestrzeni van der Waalsa, a literą L – grubość bloku fluorytowego.

Na rysunkach 4.4 pokazano tzw. mapy Fouriera, przedstawiające gęstość prawdopodobieństwa rozproszenia neutronów w strukturze krystalicznej (F_{obs} – rozpraszanie obserwowane). Na rysunku 4.4b przedstawione jest rozpraszanie neutronów w przekroju płaszczyzny *bc*. W przestrzeni van der Waalsa nie obserwuje się żadnego rozpraszania. Świadczy to o braku obecności anionów w dodatkowym położeniu O(4) w temperaturze pokojowej, czasami raportowanego dla innych bizmutowych związków romboedrycznych [93]. Zagadnienia związane z położeniem O(4) zostaną bardziej szczegółowo opisane w podrozdziale 6.3.



Rysunek 4.4. Mapy Fouriera przedstawiające przekroje a) płaszczyzny bizmutowej i b) bloku fluorytowego (oznaczonego jako F) oraz przestrzeni van der Waalsa (oznaczonej jako G), wykonane dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5} w temperaturze pokojowej. Poszczególne przekroje dodatkowo zwizualizowano na modelu komórki elementarnej (c i d).

Jak wynika z tabeli 4.1, położenia tlenowe O(2) i O(3) charakteryzują się wysokimi wartościami parametru U_{aniso} odpowiadającemu drganiom termicznym, w szczególności wzdłuż płaszczyzny *ab*. Może to świadczyć o znacznym nieporządku w podsieci tlenowej w pobliżu tych położeń. Mapa Fouriera przedstawiona na rysunku 4.4a przedstawia przekrój położeń tlenowych O(2) i O(3) w płaszczyźnie *ab*, z wyraźnie zaznaczonym rozszczepieniem każdego z tych położeń na trzy położenia, leżące w niewielkiej odległości od siebie. Podobny efekt został opisany dla innych związków bizmutowych, w których występuje romboedryczna faza β_2 [67,68]. Zgodnie z modelem zaproponowanym przez Ahi'ego i innych, położenia O(2) i O(3) można zastąpić analogicznymi położeniami O(2)' i O(3)' o współrzędnych odpowiednio w przybliżeniu (0.045; -0.045; 0.1) i (-0.05; 0.05; 0.44). Nowe położenia posiadają symetrię *18h* i są przesunięte o około 0.3 Å w płaszczyźnie *ab* względem środka poprzednich położeń. W niniejszej pracy model z rozszczepieniem położeń O(2) i O(3) zastosowano do badanych związków, dla których dostępne były wyniki dyfrakcji neutronowej. Uzyskane parametry "rozszczepionego modelu" zaprezentowano w tabeli 4.2. Z uzyskanych danych wynika, że

rozszczepione pozycje O(2) i O(3) polepszają nieznacznie jakość dopasowania, nie wpływając przy tym znacząco na inne parametry, jak na przykład stałe sieci (patrz tabela Z.2 w załączniku).

25°C (Faza β_2 "rozszczepiona")								
Atom	Poł.	X	у	Z	Okup.	$U_{11}=U_{22} ({\rm \AA}^2)^{\rm a}$	U33 (Å ²)	U13 (Å ²)
Bi/Pr(1)	3 a	0.0	0.0	0.0	0.25/0.75	0.0119(4)	0.0411(8)	0.0059(2)
Bi (2)	6c	0.0	0.0	0.22482(2)	1	0.0251(3)	0.0106(2)	0.0126(1)
O (1)	6c	0.0	0.0	0.30065(3)	1	0.0283(4)	0.0203(5)	0.0142(2)
O(2')	18h	0.0454(3)	-X	0.09130(6)	0.278(1)	0.0300(6)	-	-
O (3')	18h	-0.0634(5)	-X	0.44374(13)	0.139(1)	0.0364(12)	-	-

Tabela 4.2. Parametry modelu struktury z "rozszczepionymi" położeniami tlenowymi O(2) i O(3) uzyskane dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}.

^a $U_{13} = U_{23} = 0$. W przypadku O(2') i O(3') dopasowywano jedynie U_{iso}

Skłonność do odsuwania się anionów tlenowych od środków położeń O(2) i O(3) staje się bardziej zrozumiała analizując otoczenia lokalne kationów bizmutu Bi(2). W tym celu w tabeli 4.3 zestawiono wybrane długości wiązań. W uogólnionym, "nierozszczepionym" modelu odległość między tlenami O(2)-O(3) wynosi około 2.36 Å w temperaturze pokojowej. Przy promieniu jonowym tlenu wynoszącym $r_{O^{2-}} = 1.4$ Å, taki dystans między tlenami wymagałby mocnego przekrywania się chmur elektronowych atomów tlenu, co w tych warunkach jest bardzo mało prawdopodobne. Naturalnym więc jest, że tleny te wykazują skłonność do odsuwania się od siebie w kierunku sąsiednich położeń. Analiza możliwych odległości między tlenowych w "rozszczepionym" modelu wykazuje istnienie bardziej realistycznych wartości około 2.8 Å. Niektóre kombinacje rozszczepionych położeń O(2') i O(3') prowadzą do jeszcze krótszych odległości O-O, co oznacza, że położenia te nie mogą być jednocześnie obsadzone. Można przypuszczać, że ma to istotny wpływ na charakter uporządkowania luk tlenowych w tym związku.

	Odległość (Å)			
Wiązanie	25 °C (faza β ₂)	25 °C (faza β ₂ model "rozszczepiony")		
Bi/Pr(1)-O(1)	2.4794(4)	2.48073(5)		
Bi/Pr(1)-O(2')	2.5158(15)	2.52413(8)		
Bi(2)-O(1)	2.0858(12)	2.08466(7)		
Bi(2)-O(2')	2.3583(3)	2.22890(6) 2.65628(8)		
Bi(2)-O(3')	2.3121(1)	2.12139(6) 2.76787(9)		
O(1)-O(2')	2.82274(7)	2.70554(7) 3.06721(8)		
O(2')-O(3')	2.36561(8)	1.63908(4) 2.08874(7) 2.33148(6) 2.74292(8)		
		2.81695(7)		

Tabela 4.3. Wybrane wartości długości wiązań uzyskane dla związku Bi0.750Pr0.250O1.5.

4.2 Wpływ domieszkowania na właściwości strukturalne

W wyniku wykonanej analizy Rietvelda wyznaczone zostały parametry komórki elementarnej dla wszystkich badanych związków. W analizie porównawczej wykorzystano wyniki uzyskane za pomocą uproszczonego modelu, bez "rozszczepienia" położeń O(2) i O(3). Wyniki te wykorzystano do wyznaczenia zależności wielkości poszczególnych stałych sieci od rodzaju i zawartości molowej kationu domieszki Pr/Nd w danym związku. Ponieważ kation metali ziem rzadkich w badanym związku zlokalizowany jest jedynie w położeniu Bi/RE(1), będzie on wpływał przede wszystkim na wartość średniego promienia jonowego kationu znajdującego się w tym położeniu. Przyjmując liczbę koordynacyjną tego położenia jako równą VIII i stopień utlenienia 3+, promienie jonowe poszczególnych kationów według Shannona wynoszą odpowiednio: r_{Bi} VIII =1.17 Å; r_{Pr} VIII =1.13 Å i r_{Nd} VIII =1.11 Å [33]. Na rysunku 4.5 przedstawiono obliczone średnie promienie jonowe położenia Bi/RE(1). Wynika z niego, że wraz z większą zawartością domieszki średni promień jonowy maleje, przy czym dla neodymu maleje szybciej niż dla prazeodymu.



Rysunek 4.5. Obliczony uśredniony promień jonowy kationów w położeniu Bi/RE(1).

Wpływ domieszki na wymiary bloku fluorytowego

Zgodnie z regułą Vegarda zmiana stałej sieci powinna być proporcjonalna do zmiany średniego promienia jonowego atomów w krysztale. Żeby lepiej zrozumieć jakich zmian można spodziewać się w badanym systemie, należy się przyjrzeć czynnikom geometrycznym determinującym wymiary komórki elementarnej. Korzystając z relacji geometrycznych przedstawionych na rysunku 4.6, stałą sieci *a* można opisać za pomocą dwóch wielkości – długości wiązania Bi/RE(1) - O(1) oraz sinusa kąta α , który tworzą atomy z położeń Bi/RE(1) - O(1) - Bi(2). Natomiast do wyznaczenia grubości bloku fluorytowego *F*, jednej ze składowych stałej sieci *c*, potrzebna jest jeszcze długość wiązania Bi(2) - O(1) oraz cosinus tego samego kąta α . Obie zależności zapisać można za pomocą następujących relacji:

$$a = [Bi/RE(1) - O(1)] \cdot \sin(\alpha) \cdot \sqrt{3}$$
(4.1),

$$F = ([Bi/RE(1) - O(1)] \cdot \cos(\alpha) + [Bi(2) - O(1)]) \cdot 2$$
(4.2).



Rysunek 4.6. Schematycznie zaznaczone wielkości determinujące rozmiar komórki elementarnej nałożone na fragment modelu struktury krystalicznej. Fioletowymi kulkami zaznaczono położenia kationowe – Bi/RE(1) oraz Bi(2), czerwoną kulką położenie tlenowe O(1), natomiast czerwoną linią wiązania Bi/RE(1)-O(1) oraz Bi(2)-O(1). Zaznaczono również kąt powstały między tymi trzema wybranymi położeniami, oznaczając go jako a.

Jak można wywnioskować na podstawie równań (4.1) i (4.2), długość wiązania Bi/RE(1) - O(1) oraz wartość kąta α powiązane są zarówno z rozmiarem stałej sieci a, jak i grubością bloku fluorytowego F. Można przypuszczać, że długość wiązania Bi/RE(1) - O(1) będzie proporcjonalna do średniego promienia jonowego kationu w położeniu Bi/RE(1), a zmiana długości wiązania będzie proporcjonalna zarówno do zmiany stałej sieci a jak i grubości bloku fluorytowego. Zarówno średni promień jonowy jak i rodzaj kationu w położeniu Bi/RE(1) będzie miał również wpływ na geometrię sześcianu utworzonego wokół tego położenia przez atomy tlenu, ze względu na zmianę w preferowanym otoczeniu lokalnym kationów. Kąt α jest w tym wypadku pewną miarą subtelnych zmian zachodzących w otoczeniu lokalnym kationów Bi/RE(1). Zmiana wartości tego kąta będzie miała przeciwstawny skutek dla dyskutowanych rozmiarów komórki elementarnej – na przykład spadek wartości kąta odpowiedzialny będzie jednocześnie za spadek grubości bloku fluorytowego i wzrost stałej sieci a (efekt analogiczny do ściskania gumy).

W tabeli 4.4 zestawiono wartości długości wiązania Bi/RE(1) - O(1) oraz kąta między Bi/RE(1) - O(1) - Bi(2) (kąt α) uzyskane na podstawie danych dyfrakcji rentgenowskiej i dyfrakcji neutronów. Z uzyskanych danych wynika, że w przypadku zarówno związków układu podwójnego Bi-Pr-O jak i Bi-Nd-O wraz z malejącym średnim promieniem jonowym maleje również długość wiązania Bi/RE(1) - O(1). Maleje również kąt α , co świadczy o tym, że atomy tlenu z położenia O(1) układają się bardziej w jednej płaszczyźnie.

Związek	Średni promień jonowy położenia Bi/RE(1) [Å]	Długość Bi/RE(1)-O(1) [Å]	Kąt Bi/RE(1)-O(1)-Bi(2) [°]
$Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5}$	1.146	2.482	111.52
$Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}$	1.140	2.479	111.19
Bi _{0.800} Nd _{0.200} O _{1.5}	1.134	2.469	111.01
$Bi_{0.725}Nd_{0.275}O_{1.5}$	1.121	2.465	110.72
$Bi_{0.665}Nd_{0.335}O_{1.5}$	1.110	2.457	110.42
Bi _{0.775} La _{0.225} O _{1.5} *	1.163	2.503	111.77
Bi _{0.775} Pr _{0.225} O _{1.5} *	1.143	2.479	111.38
$Bi_{0.775}Nd_{0.225}O_{1.5}*$	1.129	2.471	111.13
Bi _{0.775} Tb _{0.225} O _{1.5} *	1.082	2.439	110.21

Tabela 4.4. Wybrane wartości długości wiązań Bi/RE(1)-O(1) i kątów Bi/RE(1)-O(1)-Bi(2) uzyskane dla związków Bi_{1-x}RE_xO_{1.5}.

*Wartości na podstawie [93]

Na rysunku 4.7 zostały przedstawione wartości stałej sieci *a* i grubości bloku fluorytowego w zależności od stopnia domieszkowania *x*. W przypadku stałej sieci *a* (rys. 4.7a) obserwuje się maksimum wartości dla wartości $x \approx 0.275 \div 0.300$. Ogólnie stała sieci *a* jest większa w przypadku domieszki Pr niż dla Nd, przy czym warto zwrócić uwagę, że rodzaj domieszki ma znacząco większy wpływ na stałą sieci *a* niż proporcja Bi : RE. Fakt ten świadczy o tym, że dwa czynniki determinujące stałą sieci *a* w tym układzie – długość wiązania Bi/RE(1) - O(1) oraz wspomniany kąt α – niemal idealnie kompensują się wzajemnie, w momencie kiedy zmieniana jest proporcja między kationami Bi : RE. Z tego samego powodu obserwuje się monotoniczny spadek grubości bloku fluorytowego (rys. 4.7b) z rosnącą zawartością domieszki, przy czym ten sam trend dotyczy zarówno kationu Pr jak i Nd.



Rysunek 4.7. Zestawienie wymiarów komórki elementarnej zmierzonych w temperaturze pokojowej w zależności od zawartości kationu Pr³⁺/Nd³⁺. Przedstawiono odpowiednio a) stałą sieci a, b) grubość bloku fluorytowego. Na wykresach czarny kwadrat – związki Bi-Pr-O, czerwony pół-pełny okrąg – związki Bi-Nd-O.

Preferowane otoczenia lokalne i struktura defektowa podsieci anionowej

Jak opisano w podrozdziale 2.2.4, w przypadku związków $Bi_{0.775}RE_{0.225}O_{1.5}$, użycie domieszki RE o mniejszym promieniu jonowym prowadzi do liniowego spadku stałej sieci *a* (rysunek 2.21c) [69]. Aby lepiej poznać wpływ kationów domieszki na parametry komórki elementarnej w niniejszej pracy wyznaczono również długości wiązań Bi/RE(1) - O(1) oraz kąta Bi/RE(1) - O(1) - Bi(2) dla związków $Bi_{0.775}RE_{0.225}O_{1.5}$, (RE = La, Pr, Nd, Tb) na podstawie danych dyfrakcji neutronów prezentowanych przez Obbade i innych [93]. Przedstawione w tabeli 4.4 dane wskazują, że również w przypadku tych kationów domieszki zaobserwować można spadek zarówno długości wiązania jak i kąta wraz z malejącym średnim promieniem jonowym kationów w położeniu Bi/RE(1). W cytowanej pracy, w przeciwieństwie do wyników uzyskanych w niniejszej pracy, stała sieci *a* maleje proporcjonalnie do zmiany średniego promienia jonowego. Wyniki te świadczą o tym, że zależność między promieniem jonowym a kątem Bi/RE(1)-O(1)-Bi(2) i długością wiązania Bi/RE(1)-O(1) charakteryzuje się różnym współczynnikiem proporcjonalności w zależności od rodzaju domieszki RE i od proporcji kationów w położeniu mieszanym Bi/RE(1).

Możliwym wytłumaczeniem tego efektu jest różnica w preferowanym otoczeniu lokalnym dla kationów Bi^{3+} i domieszki RE^{3+} . Można przypuszczać, że kationy RE^{3+} będą preferowały symetryczne środowisko, znajdując się w geometrycznym środku sześcianu, z ośmioma tlenami w narożach. Kation Bi^{3+} natomiast, ze względu na skłonność do hybrydyzacji wolnej pary elektronowej, będzie bardziej skłonny do zajmowania asymetrycznych położeń. Faktycznie, analiza wyników RMC wykonana na związku $Bi_{0.775}La_{0.225}O_{1.5}$ przez Ahi'ego i innych [68] wykazała, że kation bizmutowy w położeniu Bi(1) wychyla się w kierunku jednego z położeń tlenowych O(2). W tym wypadku prawdopodobnie położenie O(2) bliżej wychylonego bizmutu zajęte jest przez anion tlenowy, natomiast położenie O(2) znajdujące się w przeciwległym narożniku pozostaje nieobsadzone, co pozwala na swobodne skierowanie się wolnej pary elektronowej w tym właśnie kierunku. W konsekwencji, taka asymetria preferowanego otoczenia lokalnego kationów Bi w porównaniu do RE może prowadzić do pewnej deformacji sieci. Skala tej deformacji zależeć będzie od rodzaju domieszki RE oraz proporcji Bi : RE, wpływając przy tym na zmiany stałej sieci *a* w funkcji stopnia domieszkowania *x*.

Ponieważ w takich okolicznościach pojawienie się kationów Bi^{3+} w miejsce RE^{3+} powinno sprzyjać obecności luk tlenowych w położeniu O(2), można by spodziewać się zmian w strukturze defektowej podsieci anionowej częściowo obsadzonych położeń O(2) i O(3) przy

rosnącej proporcji Bi do RE. Wynikiem świadczącym o takiej różnicy mogłaby być na przykład różnica w obsadzeniu położenia O(2) lub O(3). Uzyskane wyniki, przedstawione na rysunku 4.8, w tej kwestii są jednak niejednoznaczne. Wyniki te zdają się świadczyć o pewnym niewielkim, mieszczącym się w granicach niepewności, wzroście liczby luk w położeniu O(2) przy rosnącej zawartości kationu Bi w mieszanym położeniu. Jednakże nawet w świetle tych wyników wzrost ten jest dużo mniejszy niż zmiana proporcji Bi/RE. Wyniki te świadczą o tym, że nawet jeżeli występuje różnica w strukturze defektowej podsieci tlenowej pomiędzy różnymi składami i związkami, to jej charakter może być bardziej subtelny i niezwiązany bezpośrednio z obsadzeniem położeń tlenowych O(2) i O(3).



Rysunek 4.8. Obsadzenie położenia tlenowego O(2) w związkach Bi_{1-x}RE_xO_{1.5}.

Wpływ domieszki na grubość przestrzeni van der Waalsa

Na podstawie uzyskanych danych, wyznaczono również rozmiar przestrzeni van der Waalsa, co przedstawiono na rysunku 4.9. W przeciwieństwie do bloku fluorytowego, przestrzeń van der Waalsa rośnie wraz ze wzrostem zawartości metalu ziem rzadkich w badanych związkach. Taką samą zależność można zaobserwować zarówno dla związków Bi-Pr-O i Bi-Nd-O, przy czym przy zbliżonej zawartości domieszki związki te charakteryzują się bardzo zbliżoną grubością przestrzeni van der Waalsa. Taki efekt – przeciwstawny trend dotyczący rozmiarów bloków fluorytowych i przestrzeni pomiędzy blokami - został zaobserwowany przez Drache'a dla związków romboedrycznych Bi_{0.775}RE_{0.225}O_{1.5}, (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) [69]. Zaproponowali oni wyjaśnienie według którego ciaśniej upakowane atomy w bloku fluorytowym obdarzone są większą gęstością ładunku, a przez to ich odpychające oddziaływanie elektrostatyczne z sąsiednimi blokami jest silniejsze, przez co odległość miedzy blokami fluorytowymi jest większa.



Rysunek 4.9. Zestawienie wymiarów przestrzeni van der Waalsa uzyskanych w temperaturze pokojowej w zależności od zawartości kationu Pr³⁺/Nd³ Na wykresach czarny kwadrat – związki Bi-Pr-O, czerwony pół-pełny okrąg – związki Bi-Nd-O.

Razem te dwa przeciwstawne trendy dotyczące grubości bloku fluorytowego i przestrzeni van der Waalsa składają się na to, że stała sieci *c* maleje wraz z rosnącą zawartością domieszki, ale maleje w sposób nieliniowy. Wyniki te przedstawiono na rysunku 4.10.



Rysunek 4.10. Zestawienie wielkości stałą sieci c zmierzonych w temperaturze pokojowej w zależności od zawartości kationu Pr³+/Nd³+. Na wykresach czarny kwadrat – związki Bi-Pr-O, czerwony pół-pełny okrąg – związki Bi-Nd-O.

5 Badanie właściwości elektrycznych związków układu Bi₂O₃-RE₂O₃ (RE = Pr, Nd)

5.1 Przewodnictwo elektryczne

Charakterystyka ogólna przewodności

Przewodności wszystkich związków badanych układów zostały wyznaczone z wykorzystaniem metody spektroskopii impedancyjnej. Szczegółowa analiza uzyskanych danych impedancyjnych, z wykorzystaniem elektrycznych obwodów zastępczych, zostanie omówiona w kolejnym podrozdziale. Widma impedancyjne zmieniały się wraz z temperaturą, ale w pełnym zakresie badanych temperatur możliwe było wyznaczenie wartości oporu całkowitego R_t, badanych próbek, będącego podstawą do wyznaczania przewodności całkowitej badanych związków. Każdą z badanych próbek mierzono w trakcie dwóch cykli grzania i chłodzenia w zakresie około 150 - 800 °C. Zastosowanie dwóch cykli miało na celu ewentualne uwypuklenie wpływu zmian zachodzących na styku interfejs-elektroda w trakcie wygrzewania. W przypadku próbek bazujących na tlenku bizmutu jest to szczególnie istotne, ponieważ tego typu związki mają skłonność do wchodzenia w reakcję z metaliczną platyną w podwyższonych temperaturach, tworząc związek Bi₂Pt₂O₇ [94]. Jak jednak zaprezentowano na rysunku 5.1, gdzie przedstawiono przebieg grzania i chłodzenia dla wybranego składu (pozostałe składy w załączniku, rysunek Z.7), nie zaobserwowano istotnego wpływu potencjalnych reakcji między próbką i elektrodą na oporność całkowitą. Warto również zwrócić uwagę na wysoki stopień powtarzalności przebiegu w trakcie grzania i chłodzenia. Z tego powodu w dalszej części prezentowane będą wyniki uzyskane w trakcie pierwszego chłodzenia, jako reprezentatywne.



Rysunek 5.1. Wykres Arrheniusa przewodności uzyskany dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}. Wyniki uzyskane na podstawie dwóch cyklów grzania i chłodzenia.

Na rysunku 5.2 przedstawiono wykresy Arrheniusa przewodności zmierzonej w trakcie chłodzenia związków układu podwójnego Bi-Pr-O (a) i Bi-Nd-O (b). Każdy z wykresów ma kształty typowy dla związków bizmutowych o strukturze romboedrycznej. Wykresy te można podzielić na trzy obszary temperaturowej zależności. Pierwszy obszar, mieszczący się w przedziale około 200 – 500 °C (niskotemperaturowy), charakteryzuje się liniowym, typowo arrheniusowskim przebiegiem. W obszarze tym różnice w wartościach przewodności między poszczególnymi związkami są relatywnie nieduże. W drugim obszarze, w przedziale około 500 – 700 °C (średniotemperaturowy), można zaobserwować pewne narastające odchylenie od liniowości, którego punkt kulminacyjny następuje powyżej 700 °C, gdzie można zaobserwować gwałtowny (prawie skokowy) wzrost przewodności o mniej więcej rząd wielkości i przejście do trzeciego, wysokotemperaturowego obszaru (w obszarze około 700 – 800 °C, w zależności od związku) o liniowym przebiegu na wykresie Arrheniusa.



Rysunek 5.2. Wykresy Arrheniusa przewodności związków a) Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} i b) Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5} zebrane w trakcie chłodzenia.

Przewodność nisko- i wysoko-temperaturowa

Na rysunku 5.3 zestawiono wartości przewodności uzyskane w temperaturze 300 °C i 800 °C oraz wartości energii aktywacji w przedziale nisko- i wysoko-temperaturowym. W przypadku obu grup związków, Bi-Pr-O i Bi-Nd-O, najwyższą wartość przewodności zarówno w niskiej jak i wysokiej temperaturze zaobserwowano przy zawartości domieszki x = 0.200. Należy jednak podkreślić, że wartości przewodności są porównywalne dla wszystkich badanych związków: w przedziale wysokotemperaturowym stosunek między najwyższą i najniższą wartością przewodności wynosi w przybliżeniu 2, natomiast w przedziale niskotemperaturowym jest on nawet jeszcze mniejszy. Również między dwiema grupami związków (Bi-Pr-O i Bi-Nd-O) nie zaobserwowano znaczących różnic w wartościach przewodności.









Rysunek 5.3. Wartości przewodności i energii aktywacji dla związków a) Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} w 800 °C i przedziale wysokotemperaturowym, b) w 300 °C i w przedziale niskotemperaturowym oraz dla związków Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5} c) w 800 °C i przedziale wysokotemperaturowym, d) w 300 °C i w przedziale niskotemperaturowym.

Dla nisko- i wysokotemperaturowego obszaru przewodności można zaobserwować dwa różne trendy dotyczące wartości przewodności. W obszarze wysokotemperaturowym (Rysunek 5.3 a i c) można odnotować generalnie malejący trend wartości przewodności wraz z rosnącą zawartością domieszki. W obszarze niskotemperaturowym (Rysunek 5.3 b i d) natomiast można odnotować występowanie minimum wartości przewodności dla zawartości molowej domieszki x = 0.275. Pomimo relatywnie niewielkich różnic w wartościach przewodności (w szczególności w obszarze niskotemperaturowym), występowanie tego trendu zarówno w przypadku układu podwójnego Bi-Pr-O jak i Bi-Nd-O sugeruje, że nie jest on wynikiem artefaktów pomiarowych, a ma realne fizyczne podłoże.

Również dla energii aktywacji, wyznaczonych z wykresów Arrheniusa przewodności, można zaobserwować analogiczne trendy. W obszarze niskotemperaturowym można zaobserwować występowanie maksimum wartości energii aktywacji dla x = 0.275, dla obu grup związków. Warto jednak zwrócić uwagę, że rozrzut wartości energii aktywacji jest stosunkowo niewielki i różnica między największą i najmniejszą wartością wynosi około 0.05 eV. W obszarze wysokotemperaturowym sytuacja jest nieco bardziej złożona. W przypadku związków Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} można zaobserwować generalny trend wzrostu wartości energii aktywacji z rosnącą zawartością prazeodymu. Natomiast w przypadku związków $Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5}$ wartość dla związku x = 0.200 pojawia się wynik wyraźnie zaburzający ten trend. Należy jednak zaznaczyć, że energie aktywacji w obszarze wysokotemperaturowym wyznaczane były na podstawie zaledwie kilku punktów pomiarowych, co powoduje, że wyznaczona energia aktywacji obarczona jest relatywnie wysokimi niepewnościami.

Mimo swoich ograniczeń powyższe wyniki pozwalają wysunąć dwa istotne wnioski. Po pierwsze, można odnotować następujący generalny trend – im wyższa energia aktywacji, tym niższa przewodność. Korelacja pomiędzy energią aktywacji i przewodnością jest typowa dla domieszkowanych przewodników jonów tlenu, jak omówiono w podrozdziale 2.2.1. Po drugie, istnieje istotna różnica w zależności energii aktywacji i wartości przewodności od zawartości domieszki w obszarze nisko- i wysokotemperaturowym.

Dla układów podwójnych Bi₂O₃-RE₂O₃ o strukturze fluorytu, Verkerk [53] zauważył, że energia aktywacji przewodnictwa tych związków związana jest głównie z siłą wiązania RE-O i energią polaryzacji. Podobnie, dla związków Bi_{0.775}RE_{0.225}O_{1.5} (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) o strukturze romboedrycznej stwierdzono, że mobilność jonów tlenu w położeniu O(3) (odpowiadająca za przewodność w obszarze niskotemperaturowym według autorów cytowanego artykułu), jest zależna od siły wiązania tych jonów tlenu z blokiem fluorytowym [69] . Im mniejsza jest grubość bloku fluorytowego tym większa jest gęstość ładunku w tym bloku, a więc i silniejsze wiązanie, co skutkuje większą energią aktywacji przewodnictwa. Ponieważ w badanym układzie rosnąca zawartość domieszki zmniejsza grubość bloku fluorytowego (Rys. 4.7b), można by się spodziewać uzyskania liniowego wzrostu energii aktywacji z wartością parametru x.

Wyniki eksperymentalne uzyskane dla związków Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} i Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5} (Rys. 5.3) wskazują jednak na istnienie maksimum energii aktywacji w obszarze niskotemperaturowym. Podobny efekt zaobserwowano także w podwójnie domieszkowanym układzie Bi₃Y_{1-x}Yb_xO₆ [95], przy czym maksimum to obserwuje się dla równomolowego domieszkowania oboma lantanowcami, dla x = 0.50. Istnienie maksimum przypisane zostało wówczas czynnikom entropowym wpływającym na właściwości termodynamiczne związku. Jednakże, w przypadku badanych układów Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} i Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5} maksimum nie pojawia się dla x = 0.50, nawet biorąc pod uwagę jedynie proporcję kationów w położeniu Bi/RE(1), a przy zawartości kationów bizmutu w mieszanym położeniu równym 17.5 %.

W rozdziale 4 zasygnalizowano już, że w danym układzie prazeodym występuje głównie na +3 stopniu utlenienia, w związku z czym zmiana proporcji Bi : RE nie powinna wpływać znacząco na liczbę dostępnych luk tlenowych, mogących brać udział

w przewodnictwie. Rola koncentracji mobilnych nośników ładunku w przewodnictwie jonowym, zostanie jeszcze omówiona w podrozdziale 5.2. W tym miejscu natomiast można zauważyć, że skoro nominalna liczba strukturalnych luk tlenowych jest stała, to dyskutowane minimum przewodności związane jest głównie ze zmianą mobilności nośników ładunku. Z tego wszystkiego wynika, że do pewnej zawartości obecność bizmutu w mieszanym położeniu Bi/RE(1) koreluje się z obniżeniem mobilności jonów tlenu. Powyżej zawartości kationów bizmutu wynoszącej 17.5 % trend ten ulega odwróceniu i przewodność wzrasta.

Należy jeszcze raz zaznaczyć, że omawiane powyżej trendy ulegają odwróceniu w obszarze wysokotemperaturowym. W przypadku związków układu podwójnego Bi-Pr-O również wartość energii aktywacji jest w obszarze wysokotemperaturowym niższa niż w obszarze niskotemperaturowym średnio o $0.2 \div 0.3$ eV, co może sugerować zmianę mechanizmu przewodnictwa jonowego podczas przemiany fazowej. Wątek ten zostanie bardziej szczegółowo przeanalizowany w podrozdziale 6.5.

Na koniec, w celach porównawczych, na rysunku 5.4, zestawiono wartości przewodności związku o najwyższej przewodności całkowitej uzyskanego w ramach niniejszej pracy, czyli Bi_{0.80}Pr_{0.20}O_{1.5} z wartościami przewodności innych popularnych przewodników jonowych - Bi_{0.75}Y_{0.25}O_{1.5}, Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} i Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} [96–98]. W temperaturze 800 °C wartość przewodności związku Bi_{0.80}Pr_{0.20}O_{1.5} wynosi $\sigma_{800} = 7.8 \cdot 10^{-1} S/cm$ i jest zbliżona do wysokiej przewodności związku Bi_{0.75}Y_{0.25}O_{1.5} o strukturze zdefektowanego fluorytu. W temperaturze 650 °C, rozpatrywanej jako temperatura pracy średniotemperaturowych tlenkowych ogniw paliwowych, wartość przewodności tego związku nie jest już aż tak imponująca, i przy wartości $\sigma_{650} = 4.8 \cdot 10^{-2} S/cm$ jest ona niższa od przewodności Bi_{0.75}Y_{0.25}O_{1.5} o prawie rząd wielkości w tej temperaturze. Mimo tego nadal jest ona znacząco wyższa od przewodności powszechnie stosowanych przewodników jonowych, takich jak SDC (*samarium doped ceria*, Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}) i YSZ (*yttria stabilized zirconia*, Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}).



Rysunek 5.4. Wykres Arrheniusa przewodności na którym zestawiono wartości przewodności w funkcji temperatury dla związków Bi_{0.80}Pr_{0.20}O_{1.5} (niniejsza praca), Bi_{0.75}Y_{0.25}O_{1.5} [96], Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} [97] i Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} [98].

5.2 Analiza widm impedancyjnych związków układu Bi₂O₃-Pr₂O₃

Transport jonów obdarzonych ładunkiem w sieci krystalicznej ze swej natury nie jest procesem neutralnym – oddziaływanie elektrostatyczne przemieszczającego się jonu z otaczającą go siecią będzie wiązać się z odkształceniem sieci lub chmury elektronowej poszczególnych atomów. Spektroskopia impedancyjna jest jedną z tych metod, które pozwalają zaobserwować tę subtelną interakcję, a zaawansowana analiza figur impedancyjnych pozwala uzyskać więcej informacji dotyczących zarówno samego ruchu jonu (lub ogólniej mobilnego nośnika ładunku) jak i odpowiedzi otoczenia na to przemieszczenie [99]. Szczególnie pożądane jest uzyskanie informacji, które pozwoliłyby lepiej zrozumieć mechanizm i dynamikę przewodnictwa jonowego w badanej grupie materiałów. Zaawansowaną analizę impedancyjną przeprowadzono dla trzech składów systemu $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$, gdzie x = 0.200; 0.250 i 0.325. Bazując na wcześniejszych doświadczeniach z pomiarów impedancyjnych, opisanych w podrozdziale 5.1, dane pomiarowe zostały zebrane w trakcie chłodzenia w zakresie temperatur 600 °C – 50 °C.

Widma impedancyjne

Typowe figury Nyquista związków układu podwójnego Bi-Pr-O przedstawiono na rysunku 5.5 na przykładzie danych otrzymanych dla składu x = 0.200. Figury te składają się z pojedynczego, mocno spłaszczonego i lekko asymetrycznego półkola, które można powiązać z procesami zachodzącymi wewnątrz materiału, oraz półprostej, której kształt jest charakterystyczny dla zjawisk przebiegających na styku próbka-elektroda. Efekty związane z procesami zachodzącymi w próbce i na interfejsie są wyraźne oddzielone od siebie, co można poznać po tym, że półkole z prawej strony figur Nyquista wyraźnie styka się z osią odciętych. Umożliwia to jednoznaczne wyznaczenie wartości oporu całkowitego, R_t , którego wartość zaznaczono strzałką na rysunkach 5.5.





Rysunek 5.5. Przykładowe figury Nyquista zebrane w przedziale temperatur 100 – 500 °C dla związku Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5}. Za pomocą strzałki wskazano wartość oporu całkowitego R_t.

Śledząc termiczną ewolucję wykresów impedancyjnych (rysunek 5.5) można zauważyć, że w temperaturze około 100 °C i poniżej widoczne jest jedynie półkole związane z procesami zachodzącymi wewnątrz materiału, natomiast "ogon" pochodzący od elektrody jest ledwo widoczny w zakresie częstotliwości stosowanych w pomiarze. W wyższych temperaturach, około 200 °C ogon elektrodowy staje się coraz wyraźniejszy. Powyżej około 300 °C część związana z objętością materiału zaczyna zanikać, co uwidacznia się niedomkniętym z lewej strony półokręgiem. Fragment pochodzący od elektrolitu sukcesywnie zanika i powyżej około 450 °C uwidaczniają się jedynie zjawiska zachodzące na styku elektroda-próbka. Można więc stwierdzić, że jedynie w przedziale około 100 °C – 300 °C dostępne w pomiarach spektroskopii impedancyjnej okno częstotliwościowe $(10^{-2} - 10^7 \text{ Hz})$ umożliwia badanie mechanizmów transportu jonowego w objętości materiału. Należy podkreślić, że część elektrodowa na wykresach impedancyjnych również zmienia swój charakter wraz z temperaturą. Przeprowadzone analizy i dopasowania wykazały jednak, że procesy zachodzące na styku elektroda-próbka nie mają istotnego wpływu na zjawiska zachodzące w objętości materiału.

Modelowanie odpowiedzi dielektrycznej modelem obwodu zastępczego

Uzyskane wyniki impedancyjne poddano dalszej analizie poprzez próbę opisania wyników eksperymentalnych za pomocą modelu obwodu zastępczego. Obwód zastępczy, który przedstawiono schematycznie na rysunku 5.6, wykorzystany w tej pracy składał się z następujących elementów:

- ➢ Kondensatora C_∞, który reprezentuje wysokoczęstotliwościową przenikalność elektryczną;
- > Opornika R_0 , reprezentującego oporność całkowitą próbki;

Elementu H-N – jest to element modelujący zachowanie dielektryczne materiału, który umożliwia opis zależności przenikalności elektrycznej od częstotliwości funkcją Havriliaka-Negami [100]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (j\omega/\omega_c)^{1-\alpha}]^{1-\beta}}$$
(5.1),

gdzie ε^* - zespolona przenikalność elektryczna, $\Delta \varepsilon$ – różnica między statyczną i wysokoczęstotliwościową przenikalnością elektryczną (czasami zwaną również siłą dielektryczną), ε_{∞} - przenikalność wysokoczęstotliwościowa, ω_c – częstość relaksacji. Wykładniki natomiast spełniają następujące zależności: $0 \le \alpha \le 1$ i $0 \le (1 - \alpha)(1 - \beta) \le 1$, przy czym można zauważyć, że w szczególnym przypadku gdy $\beta = 0$ równanie (4.1) uzyska postać funkcji Cole-Cole'a [101], będącej innym popularnym modelem opisującym dyspersję w przewodnikach jonowych.

Dwóch połączonych szeregowo elementów stałofazowych P_{dl} i P_i , które modelują zjawiska zachodzące na interfejsie – odpowiedź dielektryczną pochodzącą od warstwy podwójnej między próbką i elektrodą oraz od elektrody.

Jak przedstawiono na schemacie obwodu zastępczego, widocznego na rysunku 5.6, elementy modelujące odpowiedź dielektryczną pochodzącą od próbki (kondensator, opornik, element H-N) połączone są ze sobą równolegle w pojedynczym oczku. Klasycznie procesy relaksacyjne zachodzące w przewodnikach jonowych modeluje się przy pomocy obwodów zastępczych zawierających dwa oczka (np. (RP)(RP)) – jedno odpowiada za procesy zachodzące wewnątrz ziaren, a drugie za procesy przebiegające na granicach ziaren krystalicznych. W przypadku badanych w tej pracy związków modele z dwoma oczkami nie pozwalały na uzyskanie dobrej jakości dopasowania, w szczególności w szerokim zakresie temperatur. Świadczy to o tym, że albo procesy relaksacyjne zachodzące w ziarnach i na granicach generowały nierozróżnialną odpowiedź dielektryczną, albo jeden z tych procesów (najprawdopodobniej na granicach ziaren) ma niezauważalny wkład do odpowiedzi dielektrycznej. Z tego powodu wybrano model z pojedynczym oczkiem, modelującym procesy relaksacyjne całej objętości materiału. W przypadku związków bazujących na tlenku bizmutu, tego typu rozwiązania były już wcześniej stosowane z pozytywnym skutkiem [102].



Rysunek 5.6. Przykładowe wyniki impedancyjne (czarny krzyżyk) wraz z dopasowaniem przy wykorzystaniu przedstawionego modelu obwodu zastępczego (czerwona linia). Wyniki zebrano w temperaturze 242 °C dla związku Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5}. Przedstawiono trzy wybrane reprezentacje: a) Nyquista , b) log(Z) – log(f) , c) log(M) – log(f) .

Na rysunku 5.6 przedstawiono wyniki eksperymentalne wraz z krzywymi dopasowania w różnych reprezentacjach impedancyjnych. Jak wynika z tych wykresów, zastosowany model dobrze dopasowuje się do danych w zakresie wysokich częstotliwości (badany materiał) oraz w zakresie niskich częstotliwości (elektroda). Pewnych niedoskonałości dopasowania, szczególnie widocznych na reprezentacji $\log(Z^{\prime}) - \log(f)$, można dopatrzeć się w zakresie pośrednich częstotliwości, co oznacza, że relatywnie prosty model dotyczący interfejsu nie pozwala dostatecznie precyzyjnie uwzględnić wszystkie zjawiska zachodzące na styku elektroda-elektrolit. Jednak próby znalezienia bardziej rozbudowanych modeli nie dawały

satysfakcjonującej poprawy dopasowania, a jednocześnie nie wpływały istotnie na wartości parametrów charakteryzujących odpowiedź dielektryczną badanych związków. Z tego powodu w dalszej analizie wykorzystywano obwód zastępczy, przedstawiony na rysunku 5.6.

Po wybraniu odpowiedniego obwodu zastępczego przeprowadzono procedurę modelowania z jego wykorzystaniem dla wszystkich trzech związków Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} badanych tą metodą. Skoncentrowano się na przedziale temperaturowym około 100 – 300 °C, gdzie jak opisano wcześniej okno dostępnych częstotliwości obejmowało przede wszystkim efekty zachodzące w materiale (pełne półkole na wykresie typu Nyquista). Przy pierwszym podejściu dopasowywane były wszystkie parametry modelu. Wielkości wykładników α i β z równania (5.1) nie powinny się zmieniać w badanym zakresie temperatur dlatego w kolejnych iteracjach ustalono ich wartości jako uśrednione z całego zakresu temperaturowego. Pozwoliło to zmniejszyć niepewności i ograniczyć rozrzut uzyskiwanych wartości. Wartości parametrów dopasowania uzyskane dla związku Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5} w temperaturze 242 °C przedstawiono w tabeli 5.1.

Parametr [jednostka]	Wartość (błąd względny)
<i>R</i> ₀ [Ω]	$4.27 * 10^4 (0.08\%)$
${\cal C}_{\infty}$ [F]	$8.79 * 10^{-12} (0.22\%)$
<i>H</i> ₀ [F]	$4.37 * 10^{-11} (0.35\%)$
$ au_0$ [s]	$5.45 * 10^{-6} (0.87\%)$
α	0.225
β	0.362
<i>P_{dl}</i> [F]	$4.89 * 10^{-4} (8.60\%)$
n _{dl}	0.74 (3.56%)
<i>P_i</i> [F]	$9.99 * 10^{-4} (19.5\%)$
n _i	0.33 (10.7%)

Tabela 5.1. Zestawienie uzyskanych parametrów dopasowania modelem obwodu zastępczego dla związku Bi₀.s₀₀Pr₀.₂₀₀O₁.₅ w temperaturze 242 °C

Analiza wyników modelowania obwodem zastępczym

Na podstawie uzyskanych wyników modelowania, w całym zakresie badanych temperatur obliczono częstość przeskoków ruchliwych jonów ω_0 oraz częstość relaksacji ω_c , przy czym wielkości te połączone są relacją:

$$\omega_0 = \left[\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \varepsilon \omega_C \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right)}\right]^{1/n} \omega_C \tag{5.2},$$

gdzie w przypadku funkcji Havriliaka-Negami $n = \alpha + \beta - \alpha\beta$. Następnie obie częstotliwości zestawiono razem z przewodnością σ_0 na wykresie typu Arrheniusa, co przedstawiono na rysunku 5.7 dla wybranego składu, natomiast pozostałe składy w załączniku rysunek Z.8.



Rysunek 5.7. Wykres Arrheniusa przewodności (czarny kwadrat), częstotliwości przeskoku jonów (czerwone kółko) i częstotliwości relaksacji (niebieskie kółko) uzyskane dla związku Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5}.

W przypadku hoppingowego przewodnictwa jonowego częstotliwość przeskoków ω aktywowana jest termicznie z energią aktywacji E_f :

$$\omega(T) = \Omega_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$$
(5.3),

gdzie Ω_0 można powiązać z częstotliwością drgań sieci krystalicznej. W przypadku gdy energia aktywacji przewodności (E_a) ma wartość zbliżoną do energii aktywacji częstotliwości przeskoków (E_f) nośników ładunku, koncentrację mobilnych nośników ładunku należy uznać za stałą w danym przedziale temperaturowym. Jak pokazano w tabeli 5.2, w przypadku

wszystkich badanych składów energie aktywacji są sobie równe w granicach niepewności stosowanej metodologii ich wyznaczania.

Związek	Energia aktyv	vacji [eV]		Koncentracja	mobilnych
				nośników ładur	nku
Bi _{1-x} Pr _x O _{1.5}	σ	$\boldsymbol{\omega}_{0}$	ω_c	N [1/m ³]	n [%]
x = 0.200	0.86	0.83	0.84	$2.32 \cdot 10^{27}$	19.6
x = 0.250	0.92	0.91	0.92	$3.01 \cdot 10^{27}$	25.5
x = 0.325	0.90	0.90	0.89	$3.57 \cdot 10^{27}$	30.2

Tabela 5.2. Zestawienie uzyskanych wartości energii aktywacji oraz koncentracji mobilnych nośników ładunku.

Na podstawie uzyskanych wyników możliwe jest wyznaczenie koncentracji nośników ładunku, przekształcając wyrażenie (2.5) do następującej postaci:

$$\frac{\sigma_0}{\omega_0} = N \frac{\gamma a^2 q^2}{g k_B T}$$
(5.4),

gdzie *N* – objętościowa koncentracja mobilnych nośników ładunku. W przypadku rozważanych w tej pracy związków przyjęto wartość parametru określającego korelację przeskoków $\gamma = 1$, długość pojedynczego przeskoku nośnika ładunku na podstawie rozważań strukturalnych a = 2.8 Å, a parametr związany z wymiarowością ścieżek przewodnictwa jonowego g = 4, co jest typową wartością dla przewodników 2D. Wymiarowość ścieżki przewodnictwa jonowego zostanie szerzej omówiona w rozdziale 6. Wartości koncentracji nośników zostały uśrednione w badanym zakresie temperatur, a uzyskane wyniki zaprezentowano w tabeli 5.2. Uzyskane wartości rzędu 10^{27} m⁻³ są typowe dla przewodników jonowych bazujących na tlenku bizmutu, przykładowo wyznaczona tą metodą wartość dla związku Bi₂Mg_{0.13}V_{0.87}O_{5.305} wyniosła około $1.3 \cdot 10^{27}$ m⁻³ [103].

W celach porównawczych wyznaczono wartość koncentracji strukturalnych luk tlenowych. Aby wyznaczyć tę wartość, dodano do siebie frakcję nieobsadzonych położeń tlenowych O(2) i O(3) i podzielono przez objętość komórki elementarnej, uzyskując wartość $N_{strukt} = 1.18 \cdot 10^{28} m^{-3}$, taką samą dla wszystkich badanych związków. Następnie policzono stosunek koncentracji mobilnych nośników ładunku i strukturalnych luk tlenowych w ten sposób, że $n = \frac{N}{N_{strukt}} \cdot 100\%$, a wyniki zestawiono w tabeli 5.2. Z uzyskanych danych

wynika, że jedynie $20 \div 30$ % luk tlenowych bierze aktywny udział w transporcie jonowym. Ułamek ten jest zbliżony do liczb uzyskanych w przypadku cytowanych wcześniej wyników dotyczących związku Bi₂Mg_{0.13}V_{0.87}O_{5.305}. Uzyskane wyniki sugerują, że wraz ze wzrostem stopnia domieszkowania prazeodymem zwiększa się koncentracja efektywnych nośników ładunku, czyli wzrasta odsetek luk tlenowych, które biorą aktywny udział w transporcie jonowym.

Uzyskane wartości parametrów obwodu zastępczego posłużyły również do wyznaczenia stałych dielektrycznych, na podstawie zależności:

$$\Delta \varepsilon = \frac{H_0}{\varepsilon_0 S/d} \tag{5.5},$$

$$\varepsilon_{\infty} = \frac{C_{\infty}}{\varepsilon_0 S/d} \tag{5.6},$$

gdzie *S* i *d* to odpowiednio powierzchnia i grubość próbki. Uzyskane wyniki zestawiono na rysunku 5.8. Widoczne na nim jest, że siła dielektryczna $\Delta \varepsilon$ maleje wraz z rosnącą temperaturą, chociaż w przypadku związku o wartości x = 0.200 wartości te są niemalże stałe. W przypadku przenikalności wysokoczęstotliwościowej ε_{∞} natomiast wartości są praktycznie stałe do około 250 °C, by powyżej tej temperatury zacząć drastycznie spadać. Jednakże wydaje się, że spadek ten jest przede wszystkim efektem problemów z dopasowaniem parametrów obwodu zastępczego, wynikającego z przesunięcia okna częstotliwościowego i zmiany kształtu figur impedancyjnych, a nie faktycznej zmiany przenikalności.



Rysunek 5.8. Zestawienie wartości a) siły dielektrycznej i b) wysokoczęstotliwościowej przenikalności elektrycznej związków układu Bi-Pr-O w fukcji temperatury.

Aby porównać wielkości $\Delta \varepsilon$ i ε_{∞} , a także ich sumę $\varepsilon_S = \Delta \varepsilon + \varepsilon_{\infty}$ w zależności od składu, wybrano wartości tych parametrów w wybranej temperaturze (około 150 °C) i zestawiono je w tabeli 5.3. Widoczne jest, że o ile siła dielektryczna rośnie w raz z rosnącą zawartością prazeodymu, to w przypadku wysokoczęstotliwościowej przenikalności elektrycznej można zaobserwować odwrotny trend. Ponieważ siła dielektryczna jest kilka razy większa od przenikalności wysokoczęstotliwościowej, statyczna stała dielektryczna ε_S podąża tym samym trendem co siła dielektryczna.

$Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5}$	Δε	\mathcal{E}_{∞}	$\mathcal{E}_{\mathcal{S}}$	$\sqrt{\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle}$ [Å]
x = 0.200	165	33	198	8.50
x = 0.250	234	32	266	9.61
x = 0.325	305	26	321	9.86

Tabela 5.3. Zestawienie wartości stałych dielektrycznych oraz zasięgu nie-losowego przeskoku jonu.

Relacja między zasięgiem przeskoku i koncentracją ruchliwych jonów a siłą dielektryczną

Szczegółowa analiza właściwości dielektrycznych za pomocą spektroskopii impedancyjnej daje możliwość uzyskania dodatkowych informacji dotyczących właściwości transportowych ruchliwych jonów w badanym materiale. Przykładowo Roling i inni [104] zaproponowali metodę wyznaczania zasięgu nie-losowego przeskoku ruchliwego jonu w materiale. Zgodnie z ich obliczeniami średniokwadratowa odległość przemieszczenia się mobilnego nośnika ładunku, zakładając nieskończony limit czasowy tego przemieszczenia, powiązana jest z siłą dielektryczną następującą zależnością:

$$\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle = \frac{gkT\varepsilon_0}{Nq^2} \Delta \varepsilon$$
 (5.7).

Podstawiając w miejsce N przewodność z równania (5.4) otrzymamy zależność, która wiąże ze sobą trzy wielkości - $\Delta \varepsilon$, ω_0 i σ_0 :

$$\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle = \varepsilon_0 \Delta \varepsilon \frac{\omega_0}{\sigma_0}$$
(5.8).

Sens fizyczny parametru $\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle$ może być rozumiany jako miara średniej odległości, jaką musi przebyć ruchliwy atom ze swojego pierwotnego położenia tak, aby przezwyciężyć siłę oddziaływania elektrostatycznego, ściągającego ten atom z powrotem w to położenie (stąd nie-losowy przeskok) [105]. Z tego powodu można się spodziewać, że parametr $\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle$ może być pewną miarą warunków wpływających na ruchliwość jonów, określonych przez otoczenia lokalne mobilnych jonów. Faktycznie, w dostępnej literaturze dotyczącej szkieł przewodzących lit lub sód [106], czy też przewodników jonów tlenu bazujących na La₂Mo₂O₉ [107] opisano korelację pomiędzy zmianą długości $\sqrt{\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle}$ a odległościami pomiędzy sąsiednimi położeniami ruchliwych jonów, wynikającymi z danych strukturalnych. Zaobserwowano również korelację między zasięgiem przeskoku a przewodnością jonową.

W tabeli 5.3 zestawiono uzyskane w niniejszej pracy wartości parametru $\sqrt{\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle}$. Widać, że wartość ta rośnie wraz z rosnącą zawartością prazeodymu, zmiana ta jednak nie jest monotoniczna. Wartość uzyskana dla x = 0.200 jest dużo niższa niż dla dwóch pozostałych związków. Porównując te wartości z wartościami stałej sieci *a* (patrz podrozdział 4.2), która w badanych związkach może być miarą odległości między sąsiednimi położeniami tlenowymi biorącymi udział w transporcie jonowym, zauważyć można brak korelacji między tymi dwiema długościami.

Fakt, że zasięg przeskoku nie koreluje się z odległościami między położeniami świadczyć może o pewnej istotnej zmianie struktury defektowej podsieci anionowej wraz ze zmianą proporcji kationów Bi : RE w badanym związku. Posiadane wyniki nie są wystarczające, aby dokładnie opisać te zmiany, można jednak zauważyć, że rosnąca liczba kationów Bi w mieszanym położeniu przyczynia się do zmniejszenia zasięgu oddziaływania ruchliwego jonu z pustym położeniem, z którego wyskoczył. Może to być związane z faktem, że kationy bizmutu, jak opisano w podrozdziale 4.2, mogą być bardziej skłonne do posiadania luki tlenowej w swoim otoczeniu, obniżając w ten sposób siłę oddziaływania elektrostatycznego ściągającego jon tlenu z powrotem.

Patrząc na zależność (5.8) z innej strony, w ten sposób, żeby z powrotem podstawić z równania (5.4) wartość $\frac{\omega_0}{\sigma_0}$ zauważyć można pewną korelację pomiędzy właściwościami strukturalnymi i dielektrycznymi, oraz pośrednio procesami dyfuzyjnymi jonów tlenu, a więc i przewodnością jonową. Mianowicie, odpowiednie przekształcenie uzyskanego wzoru pozwala na uzyskanie następującej zależności:

$$\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle N \frac{q^2}{gk_BT} = \varepsilon_0 \Delta \varepsilon$$
 (5.9).

Ponieważ zarówno ε_0 jak i wszystkie wielkości w ułamku są w tym wypadku stałe, można zauważyć, że siła dielektryczna $\Delta \varepsilon$ jest wypadkową parametrów $\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle$ i *N*. Faktycznie, porównując wartości tych parametrów, które zamieszczono w tabelach 5.2 i 5.3, można zauważyć że istnieje korelacja między wielkością wartości siły dielektrycznej a koncentracją mobilnych nośników ładunku i (w mniejszym stopniu) zasięgiem nie-losowego przeskoku. Jak wcześniej przedyskutowano, obie te wielkości w pewien sposób zależne są od struktury defektowej podsieci anionowej, co oznacza że również wartość siły dielektrycznej zależna jest od tych właściwości strukturalnych.

Warto jeszcze zauważyć, że uzyskane w tej pracy wartości koncentracji mobilnych nośników ładunku oraz zasięgu przeskoku nie są bezpośrednio skorelowane z wartościami przewodności w zakresie niskotemperaturowym (patrz rys. 5.3b). Wynika to z faktu, że czynniki te są jednymi ze składowych przewodności, a równie istotny wpływ na przewodność całkowitą ma częstość prób przeskoku ω_0 . W przypadku badanego związku większa częstość prób przeskoku z nawiązką rekompensuje niższą koncentrację mobilnych nośników ładunku, co w szczególności widać w przypadku związku x = 0.200.

5.3 Liczby przenoszenia związków układu Bi₂O₃-Pr₂O₃

W celu określenia charakteru przewodnictwa elektrycznego, dla badanych związków $Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5}$ (x = 0.200; 0.250; 0.325) przeprowadzono pomiary liczb przenoszenia zmodyfikowaną metodą ogniwa stężeniowego. Na rysunku 5.9 przedstawiono wyniki tych pomiarów. Wartości liczb przenoszenia dla wszystkich zmierzonych związków w całym badanym zakresie temperatur oscylują między wartościami $tO_2 \approx 0.9 \div 1$. Świadczy to dominującym charakterze przewodnictwa jonowego w tych związkach. Wartości liczb przenoszenia są bardzo zbliżone do siebie w przypadku każdego z badanych związków, ze słabo zarysowanym wzrostem jonowej liczby przenoszenia dla związków z większą zawartością jonów prazeodymowych. Dotychczasowe badania sugerowały, że dodanie tleneku prazeodymu służy zwiększeniu składowej elektronowej przewodności (na przykład w elektrolitach bazujących na CeO₂ [108]), co wynika ze skłonności jonu prazeodymowego do łatwej zmiany stopnia utlenienia z 3+ do 4+. Wyniki uzyskane w niniejszej pracy nie wskazują aby

w związkach o strukturze romboedrycznej bazujących na tlenku bizmutu ewentualna zmiana walencyjności wpływałaby znacząco na przewodność całkowitą.



Rysunek 5.9. Wykres wartości liczb przenoszenia w funkcji temperatury związków Bi_{1-x}Pr_xO_{1,5}.

Pomimo dominującego jonowego charakteru przewodności elektrycznej, na rysunku 5.9 można dostrzec spadkowy trend wartości liczb przenoszenia z rosnącą temperaturą. Widoczna jest również skokowa zmiana liczby przenoszenia w około 730 °C, czyli w okolicy przemiany fazowej. Więcej informacji o przyczynach takiej zmiany liczby przenoszenia można uzyskać odseparowując składową elektronową i jonową przewodności całkowitej. Wynik tego rozdzielenia przedstawiono na rysunku 5.10 na przykładzie związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}, jako reprezentatywny dla wszystkich badanych związków. Na wykresie możemy zaobserwować, że chociaż składowa elektronowa ma znacząco niższe wartości przewodności niż składowa jonowa, to jednak charakteryzuje się wyższą wartością energii aktywacji, zarówno przed jak i po przemianie fazowej. Co więcej, składowa elektronowa jest również czuła na przemianę fazową, chociaż w mniejszym stopniu niż składowa jonowa. Wyższa energia aktywacji jest bezpośrednią przyczyną spadku tlenowej liczby przenoszenia wraz ze wzrostem przewodności. Co jednak istotne, w badanym zakresie temperaturowym wartości przewodności składowej elektronowej nie osiągają dostatecznie wysokich wartości, żeby uznać że istotnie wpływają na przewodność całkowitą. Z tego powodu obserwowane na wykresie Arrheniusa przewodności
nieliniowe efekty mogą być utożsamiane przede wszystkim ze zjawiskami dotyczącymi przewodności jonowej.



Rysunek 5.10. Wykres Arrheniusa przewodności związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5} z rozróżnieniem na przewodność całkowitą (czarny kwadrat) oraz składową elektronową (czerwony trójkąt) i jonową (niebieski okrąg).

6 Badania przemiany fazowej β₂ ↔ β₁ związków układu Bi₂O₃-RE₂O₃ (RE = Pr, Nd)

Wiadomości wstępne

Jak przedstawiono w poprzednim rozdziale, badania elektryczne związków układu Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} i Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5} pokazują, że w temperaturze około 700 ÷ 750 °C dochodzi do skokowej zmiany przewodności. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi i można je powiązać z odwracalną przemianą fazową $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$. Aby lepiej określić zjawiska związane z tą przemianą fazową przeprowadzono szereg dedykowanych badań, w tym m.in. dyfrakcję neutronów i rentgenowską w zmiennych temperaturach, a także przeprowadzono bardziej szczegółowy pomiar przewodności elektrycznej z krokiem temperaturowym wynoszącym 1 °C. Dodatkowo wykorzystano również model teoretyczny dla zamodelowania uzyskanej przewodności elektrycznej.

6.1 Analiza termiczna przemiany fazowej

W celu lepszego zrozumienia efektów termicznych związanych z przemianą fazową $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$, przeprowadzono pomiary wszystkich badanych związków metodą różnicowej analizy termicznej DTA, połączonej z termograwimetrią TGA. Przykładowy termogram uzyskany dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5} został przedstawiony na rysunku 6.1. Termogramy pozostałych związków, zasadniczo podobne w swoim przebiegu, przedstawiono w załączniku. W temperaturach poniżej około 500 °C występują efekty termiczne i skorelowane z nimi zmiany masy, które można utożsamić z odparowaniem związków organicznych dodawanych na etapach technologii m.in. w procesie mieszania w młynie kulowym. Poza tym, zaobserwować można dwa efekty energetyczne w temperaturze około 700 °C. Pierwszy z nich to niewielki endotermiczny pik występujący podczas grzania, a drugi to egzotermiczny pik obserwowany przy chłodzeniu. Efekty te świadczą o odwracalnej przemianie fazowej $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$, zachodzącej w tych temperaturach. Co istotne, po odparowaniu związków organicznych nie obserwuje się żadnych istotnych zmian masy, w szczególności w okolicach przemiany fazowej. Świadczy to o braku zachodzących reakcji *red-ox* w tym przedziale temperaturowym, co jest

spójne z wynikami pomiarów liczb przenoszenia, gdzie również nie zaobserwowano istotnych zmian przewodności elektronowej, które mogłyby świadczyć o istotnej zmianie stopnia utlenienia któregoś z kationów.



Rysunek 6.1. Termogram zawierający krzywą kalorymetryczną (czarny) i krzywą termograwimetryczną (czerwony), zebrany dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}.

Wyniki *DTA* posłużyły w dalszej części do wyznaczenia temperatury przemiany fazowej przy grzaniu i chłodzeniu. W tym celu wyznaczono temperatury T_{onset} każdego z obserwowanych efektów termodynamicznych. Wyniki zestawiono zbiorczo na rysunku 6.2. Dla wszystkich związków widoczna jest niewielka histereza temperaturowa o średniej wielkości około 15 °C. Wyznaczone wartości T_{onset} zależą od kationu domieszki (Pr oraz Nd) jak i proporcji kationów Bi : RE. Związki Bi-Pr-O charakteryzują się temperaturą przemiany fazowej niższą niż o około 20 °C w porównaniu z odpowiednimi związkami układu Bi-Nd-O. W obu badanych układach temperatura przemiany osiąga maksymalną wartość dla zawartość domieszki $x \approx 0.275 \div 0.300$. Należy zauważyć, że maksimum wartości w takim zakresie składów raportowane było wcześniej dla wielkości, takich jak energia aktywacji E_a czy też przewodność całkowita w niskich temperaturach σ_{300} (patrz rys. 4.7 i 5.3).



Rysunek 6.2. Wykres przedstawiający wyznaczone temperatury przemiany fazowej T_{onset} poszczególnych związków układu podwójnego Bi-Pr-O i Bi-Nd-O.

6.2 Zmiany struktury krystalicznej w funkcji temperatury

Charakterystyka ogólna przemiany fazowej $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej wykonano w cyklu grzania oraz chłodzenia w szerokim zakresie temperatur, 25 - 800 - 25 °C. Na rysunku 6.3a przedstawiono zebrane dyfraktogramy uzyskane w badanym zakresie temperatur dla reprezentatywnego składu Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}. Zbiorcze dyfraktogramy dla pozostałych składów przedstawiono w załączniku (rysunek Z.6). W badanym zakresie temperatur kształt dyfraktogramów nie ulega zmianie, a jedynie wraz ze wzrostem temperatury widoczne jest przesunięcie pików w kierunku niższych kątów, charakterystyczne dla wzrostu rozmiarów komórki elementarnej. Zachowanie kształtu dyfraktogramów oznacza, że podsieć kationowa (badana w pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej) jest podobna w fazie β_2 jak i β_1 i nie zmienia się podczas przemiany fazowej $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$. Pewnych zmian natomiast można spodziewać się w podsieci anionowej. Dyfraktogram neutronowy uzyskany dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5} w temperaturze 800 °C (rysunek 6.3b) nie zawiera części pików pochodzących od nadstruktury widocznych w temperaturze pokojowej. Wyniki te wskazują, że przemiana fazowa $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$ jest przemianą typu porządek-nieporządek, a porządkowaniu/ rozporządkowaniu ulegają przede wszystkim jony tlenu.



Rysunek 6.3. a) Zbiorczy dyfraktogram rentgenowski zebrany w zmiennej temperaturze i b) dwa dyfraktogramy neutronowe w temperaturze 25 °C i 800 °C związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}.

Przemiany fazowe związku Bio.800Ndo.200O1.5

W przypadku związku Bi_{0.800}Nd_{0.200}O_{1.5}, pomiary dyfrakcji rentgenowskiej ujawniły, że w trakcie grzania tego związku w temperaturze około 800 °C uwidacznia się dodatkowa faza, obok fazy romboedrycznej. Jak pokazano na rysunku 6.4a, refleksy związane z tą dodatkową fazą widoczne są podczas chłodzenia do temperatury około 600 °C, a poniżej tej temperatury ponownie widoczne są jedynie refleksy pochodzące od fazy β_2 . Dzięki przeprowadzeniu udokładnienia modelu struktury metodą Rietvelda udało się zidentyfikować obcą fazę jako fazę typu δ -Bi₂O₃, charakterystyczną dla związków bazujących na tlenku bizmutu. Zastosowanie metody Rietvelda umożliwiło także oszacowanie udziału masowego fazy δ . Jak przedstawiono na rysunku 6.4b zawartość tej fazy nie przekracza 5 % w szczytowym momencie w temperaturze 875 °C, natomiast przed jej zanikiem w temperaturze 600 °C jej udział wynosi nieco ponad 1 %.





Rysunek 6.4. a) Zbiorczy dyfraktogram rentgenowski zebrany w zmiennej temperaturze i b) wykres przedstawiający procentowy udział fazy δ-Bi₂O₃ w funkcji temperatury dla związku Bi_{0.800}Nd_{0.200}O_{1.5}.

Wyniki te mogą świadczyć o tym, że w przypadku Bi-Nd-O, związek o x = 0.200 jest granicznym związkiem monofazowym. Jak pokazano na rysunku 2.22 w podrozdziale 2.2.4, w przypadku związków Bi-La-O, granica ta wynosi x = 0.150, jednakże w wyższych temperaturach granica ta przesuwa się w kierunku wyższych wartości x, a dodatkową fazą obserwowaną w podwyższonych temperaturach jest właśnie faza typu δ -Bi₂O₃.

Ewolucja termiczna parametrów sieci krystalicznej

Dla uzyskanych danych dyfrakcyjnych przeprowadzono udokładnienie metodą Rietvelda. Na rysunkach 6.5 przedstawiono ewolucję termiczną stałych sieci związków układu podwójnego Bi-Pr-O i Bi-Nd-O. Jak wynika z rysunków 6.5a i 6.5b, rozszerzalność termiczna stałej sieci *a* ma charakter liniowy, który zaburzony jest jedynie przez skokową zmianę tej wielkości w temperaturze przemiany fazowej $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$. W przypadku związku Bi_{0.800}Nd_{0.200}O_{1.5} zaobserwować można pewne zaburzenie trendu rosnącego, jednak związane jest ono prawdopodobnie z pojawieniem się fazy typu δ i koniecznością dopasowania dwóch faz. Zmiany parametrów komórki elementarnej obserwowane dla wszystkich badanych związków są zbliżone do siebie. Oznacza to, że ani stopień podstawienia ani rodzaj domieszki nie wpływa w sposób znaczący na współczynnik rozszerzalności termicznej stałej sieci *a* w badanych związkach.



Rysunek 6.5. Rozszerzalność termiczna stałej sieci a związków układu podwójnego a) Bi-Pr-O i b) Bi-Nd-O zebrane w trakcie chłodzenia.

W przypadku stałej sieci c, której ewolucję termiczną przedstawiono na rysunkach 6.6a i 6.6b, można zaobserwować odmienne trendy. Przede wszystkim rozszerzalność termiczna ma charakter nieliniowy, zbliżony kształtem do paraboli. Wartość stałej c oraz jej zmiany w funkcji temperatury silniej zależą od składu chemicznego badanego związku niż w przypadku stałej a. Generalnie, z jednej strony większa zawartość kationów Bi³⁺ w związku prowadzi do silniejszej nieliniowości, z drugiej natomiast dla związków o większej zawartości kationów Pr/Nd w niskich temperaturach w zakresie 25 - 300 °C obserwuje się bardziej dynamiczny wzrost stałej c z temperaturą. Ta tendencja dotyczy zarówno związków układ podwójnego Bi-Pr-O jak i Bi-Nd-O. Podobnie jak w przypadku stałej sieci a, również dla stałej sieci c w obszarze przemiany fazowej można zaobserwować skokową zmianę wartości.





Rysunek 6.6. Rozszerzalność termiczna stałej sieci c związków układu podwójnego a) Bi-Pr-O i b) Bi-Nd-O zebrane w trakcie chłodzenia.

W kierunku stałej *c* komórka składa się z bloków fluorytowych oddzielonych przestrzenią van der Waalsa, jak opisano w podrozdziale 4.1. Znajomość wielkości stałej *c* oraz położeń kationów w komórce elementarnej (wynik udokładnienia Rietvelda) umożliwia określenie wielkości bloku fluorytowego oraz przestrzeni van der Waalsa w każdej z badanych temperatur. Uzyskane wyniki zestawiono na rysunku 6.7. Zastosowana metodologia skutkuje dużymi rozrzutami wartości oraz znacznymi niepewnościami, ze względu na sposób wyznaczania tych wielkości na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich oraz przeprowadzonego udokładnienia metodą Rietvelda. Na rysunkach 6.7 zrezygnowano jednak z naniesienia słupków niepewności, żeby uzyskać większą przejrzystość wykresów.

Rozszerzalność termiczna bloków fluorytowych wszystkich badanych związków, widoczna na rysunku 6.7a i 6.7b ma w przybliżeniu charakter liniowy. Nieco odmienny trend widoczny jest w przypadku związków Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5} i Bi_{0.800}Nd_{0.200}O_{1.5}, gdzie w temperaturze około 550 – 600 °C zaobserwować można zmianę kąta nachylenia. Mogłoby to częściowo tłumaczyć różnicę w trendach wzrostu stałej sieci *c* dla tych składów. Co ciekawe, w przypadku wielkości bloku fluorytowego nie obserwuje się skokowej zmiany w temperaturach charakterystycznych dla przemiany $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$.









Rysunek 6.7. Rozszerzalność termiczna bloku fluorytowego związków układu podwójnego a) Bi-Pr-O i b) Bi-Nd-O oraz przestrzeni van der Waalsa związków układu podwójnego c) Bi-Pr-O i d) Bi-Nd-O w trakcie chłodzenia.

W przypadku przestrzeni van der Waalsa, przedstawionej na rysunkach 6.7c i 6.7d, w temperaturach poniżej około 550 °C grubość przestrzeni pozostaje stała, zaś powyżej tej temperatury następuje nieznaczny wzrost, a największa zmiana jej wartości obserwowana jest w obszarze przemiany $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$. Wydaje się więc, że skokowa zmiana parametru *c* podczas przemiany $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$ związana jest głównie ze zmianą grubości przestrzeni van der Waalsa. Co więcej, w zakresie temperatur powyżej tej przemiany, w fazie β_1 , rozrzut wartości grubości przestrzeni van der Waalsa dla poszczególnych związków jest dużo mniejszy niż w temperaturze pokojowej. Oznacza to, że grubość przestrzeni van der Waalsa rośnie tym bardziej im mniejsza była ona na początku.

6.3 Podsieć tlenowa w obszarze przemiany fazowej

Jak przedstawiono w poprzednim podrozdziale, z przemianą fazową wiąże się między innymi znacząca zmiana grubości przestrzeni van der Waalsa (Rys. 6.7). Dane strukturalne wskazują, że na krawędzi bloku fluorytowego, w pobliżu przestrzeni van der Waalsa zlokalizowane są dwa zdefektowane i słabo związane położenia tlenowe O(2) i O(3). Jony tlenu znajdujące się w tych położeniach biorą udział w transporcie jonowym (Rys. 2.20) i w związku ze wzrostem przewodności w obszarze przemiany fazowej należy spodziewać się zmiany obsadzenia tych położeń. Żeby zweryfikować tę hipotezę wyznaczono liczbę atomów tlenu znajdujących się w położeniach O(2) i O(3), przypadających na komórkę elementarną (Rys. 6.8.). Wielkość ta została określona na podstawie obsadzenia oraz krotności każdego z położeń wyznaczonych na podstawie dyfrakcji neutronów. W niskich temperaturach, poniżej około 600 °C, zawartość tlenu przypadająca na komórkę elementarną związana z położeniami O(2) i O(3) jest zbliżona do nominalnej wartości 7.5 wynikającej ze stechiometrii związku. Powyżej temperatury około 600 °C uwidacznia się spadek obsadzenia z wyraźnym minimum obsadzenia powyżej przemiany fazowej. W temperaturze 800 °C ubytek tlenu w tych położeniach wynosi około 13 %. Efekt ten można zaobserwować dla obu przedstawionych składów, dla których uzyskano dane rozpraszania neutronów (Bi0.750Pr0.250O1.5 i Bi0.800Pr0.200O1.5), a więc można uznać, że nie jest to artefakt pomiarowy i że rzeczywiście ilość atomów tlenu zgromadzonych w położeniach O(2) + O(3) maleje w pobliżu przemiany fazowej. Ponieważ wyniki TGA (patrz podrozdział 6.1) nie wskazują na żaden znaczący ubytek masy próbki w tym zakresie temperaturowym, należy założyć, że całkowita koncentracja tlenu w próbce się nie zmienia, a jedynie następuje redystrybucja jonów tlenu.



Rysunek 6.8. Ewolucja termiczna zawartości jonów tlenu w położeniach O(2) i O(3) dla związków układu podwójnego Bi-Pr-O.

Wyznaczanie parametrów położenia tlenowego O(4)

Żeby sprawdzić tę hipotezę o redystrybucji jonów tlenu, dla danych uzyskanych z dyfrakcji neutronów w temperaturze 800 °C sporządzono mapy Fouriera analogiczne do tych przygotowanych dla temperatury pokojowej i przedstawionych na rysunkach 4.4. Rysunek 6.9 przedstawia wyniki analizy dla związku $Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}$. W płaszczyźnie przecinającej położenia O(2) i O(3) równoległej do osi *a* i *b* (rysunek 6.9a) nie zauważono znaczących różnic w stosunku do temperatury pokojowej. W przypadku płaszczyzny równoległej do osi *b* i *c* natomiast zaobserwować można istotną zmianę z widocznym obszarem dodatkowego rozpraszania neutronów w przestrzeni van der Waalsa (rysunek 6.9b). Rozpraszanie to zostało powiązane z międzywęzłowym położeniem tlenowym O(4).



Rysunek 6.9. Mapy Fouriera przedstawiające przekroje a) płaszczyzny bizmutowej i b) bloku fluorytowego (oznaczonego jako F) oraz przestrzeni van der Waalsa (oznaczonej jako G), wykonane dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5} na podstawie pomiarów wykonanych w temperaturze 800 °C. Przekroje są analogiczne do tych przedstawionych na rysunku 4.4.

Obecność położenia O(4) była już wcześniej opisywana, chociażby przez zespół Obbade dla związków Bi_{0.775}RE_{0.225}O_{1.5} (RE = La, Pr, Nd, Tb) [93]. Dla układu z domieszką Pr zaproponowali oni współrzędne dodatkowego położenia (0.200; 0.400; 0.491). Jednak analiza Rietvelda przeprowadzona w niniejszej pracy dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5} w temperaturze 800 °C, z wykorzystaniem tak zdefiniowanego położenia tlenowego nie wpływała na jakość dopasowania. W niniejszej pracy, na podstawie map Fouriera (rysunek 6.9), zaproponowano nowe współrzędne położenia O(4) (0.175; 0.350; 0.510). Modyfikacja modelu struktury o takie położenie tlenowe O(4) pozwoliło na efektywną poprawę jakości dopasowania danych eksperymentalnych. Uzyskane parametry strukturalne tego modelu przedstawiono w tabeli 6.1. W załączniku, w tabeli Z.7 umieszczono szczegóły dotyczące parametrów dopasowania. Według uzyskanego modelu całkowite obsadzenie położenia O(4) wynosi 0.6354 atomów tlenu na komórkę elementarną. Dzięki dodaniu tego położenia wyznaczona na podstawie danych dyfrakcyjnych całkowita liczba atomów tlenu przypadających na komórkę elementarną wynosi 13.51(2), co odpowiada wartości wynikającej ze stechiometrii związku. Wyniki te potwierdzają hipoteze, że stechiometria tlenowa badanego związku nie zmienia się wraz z temperaturą a jedynie obserwuje się redystrybucję tlenów między położeniami tlenowymi znajdującymi się przy krawędzi bloku fluorytowego (O(2) lub O(3)) a międzywęzłowym położeniem O(4) znajdującym się w przestrzeni van der Waalsa.

800 °C (Faza β ₁)										
Atom	Poł.	X	у	Z	Okup.	U ₁₁ =U ₂₂ (Å ²) ^a	U ₃₃ (Å ²)	U13 (Å ²)		
Bi/Pr(1)	3a	0.0	0.0	0.0	0.25/0.75	0.035(1)	0.059(2)	0.0176(6)		
Bi (2)	6c	0.0	0.0	0.22510(4)	1	0.0516(7)	0.0315(8)	0.0258(4)		
O (1)	6c	0.0	0.0	0.3014(1)	1	0.0576(9)	0.0562(9)	0.0288(8)		
O(2)	6c	0.0	0.0	0.0929(2)	0.809(9)	0.137(4)	0.070(4)	0.069(2)		
O (3)	6c	0.0	0.0	0.4392(7)	0.342(9)	0.098(9)	0.258(17)	0.049(5)		
O (4)	18h	0.1645(53)	0.329(11)	0.5083(17)	0.035(3)	0.085(24)	-	-		

Tabela 6.1. Parametry dopasowania modelu fazy β_1 metodą analizy Rietvelda związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}. Model tej fazy zawiera dodatkowe położenie tlenowe O(4).

^a $U_{13} = U_{23} = 0$. W przypadku O(4) dopasowywano jedynie U_{iso}

Na rysunku 6.10 przedstawiono model struktury krystalicznej fazy β_1 ze szczególnym uwzględnieniem dodatkowego położenia O(4). Wizualizacja ta pokazuje, że położenie O(4) charakteryzuje się wysokim stopniem delokalizacji i wypełnia przestrzeń van der Waalsa. Wskazują na to również wysokie wartości niepewności współrzędnych koordynacyjnych tego położenia (tabela 6.1). Analizując odległości O-O między położeniami O(2) lub O(3) a położeniem O(4), które zaprezentowano w tabeli 6.2, zauważyć można że położenia te znajdują się dosyć blisko siebie. Może to sugerować, że położenia O(4) zajęte są wyłącznie w sytuacji, kiedy położenia O(2) i O(3) w najbliższym sąsiedztwie pozostają nieobsadzone. Analogiczne rozważania przedstawiono wcześniej (w podrozdziale 4.1) dla położeń O(2) i O(3).

800 °C (faza β ₁)						
Wiązanie	Odległość (Å)	Wiązanie	Odległość (Å)			
Bi/Pr(1)-O(1)	2.510(1)	O(1)-O(2)	`2.8969(3)			
Bi/Pr(1)-O(2)	2.589(4)	O(2)-O(3)	2.3741(3)			
Bi(2)-O(1)	2.125(3)	O(2)-O(4)	2.1760(2)			
Bi(2)-O(2)	2.3851(8)		3.0601(3)			
Bi(2)-O(3)	2.3467(5)	O(3)-O(4)	1.8160(1)			
Bi(2)-O(4)	2.4646(6)		2.2469(3)			
	2.2105(9)					

Tabela 6.2. Wybrane długości wiązań i kontaktów uzyskane dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5} w temperaturze 800 °C.



Rysunek 6.10. Model struktury krystalicznej fazy β₁.

Opisane powyżej wyniki wskazują na znaczne rozmycie oraz małą intensywność rozpraszania neutronowego w przestrzeni van der Waalsa. Mimo, że w modelu struktury zastosowano dodatkowe położenie krystalograficzne O(4), położenia tego nie należy traktować w klasyczny sposób jako miejsca w przestrzeni, gdzie na stałe znajdują się (w niewielkich ilościach) atomy tlenu. Podobne dane dyfrakcyjne, w postaci słabego i rozmytego w przestrzeni rozpraszania, obserwować się będzie także w przypadku, gdy w danym punkcie przestrzeni atomy będą pojawiać się często ale wyłącznie na krótki czas. Wydaje się, że taki sposób opisu jest bardziej odpowiedni w przypadku ruchliwych jonów tlenu, które biorą udział w przewodnictwie jonowym. Jony tlenu przeskakując pomiędzy blokami fluorytu najczęściej pojawiają się punktach określonych w modelu jako położenie O(4). Zwiększenie rozpraszania związanego z położeniem O(4), obserwowane w wyższych temperaturach, należy powiązać z większą liczbą jonów tlenu, które biorą udział w transporcie jonowym i równocześnie się przemieszczają. Powiązanie położenia O(4) z ruchem jonów tlenu w przestrzeni van der Waalsa jest zgodne ze wspomnianymi wcześniej obserwacjami dotyczącym niemożliwości równoczesnego obsadzania sąsiednich położeń tlenowych. Jon tlenu, który podczas ruchu znajduje się w położeniu O(4) w oczywisty sposób nie zajmuje położenia O(3) (lub O(2)), które opuścił. Taka interpretacja międzywezłowego położenia O(4) oznacza, że obsadzenie O(4) powinno korelować się z przewodnościa jonowa, co będzie analizowane w dalszej części pracy.

Ewolucja termiczna obsadzenia położenia O(4)

Model krystalograficzny fazy β_1 (Tabela 6.1) zawierający położenie O(4) zastosowano następnie do danych dyfrakcyjnych uzyskanych w różnych temperaturach w celu uzyskania

informacji o obsadzeniu położenia O(4) w funkcji temperatury. Współrzędne *xyz* położenia O(4) oraz parametr termiczny U_{iso} przyjęto jako parametry stałe a ich wartość określono na podstawie danych rozpraszania neutronów w temperaturze 800 °C. Wykres obsadzenia położenia O(4) w funkcji temperatury dla wszystkich badanych składów przedstawiono na rysunku 6.11. Na wykresie widoczna jest relatywnie wysoka koncentracja atomów tlenu w położeniu O(4) w zakresie temperaturowym odpowiadającym wysokotemperaturowej fazie β_1 . Przejście z fazy β_1 do fazy β_2 wiąże się ze znaczącym spadkiem koncentracji tlenów w położeniu O(4). Poniżej około 500 °C wartości obsadzenia tego położenia oscylują wokół zera, co efektywnie oznacza marginalną lub zerową liczbę jonów tlenu w tym położeniu. Pozwala to stwierdzić, że w temperaturze pokojowej nie obserwuje się jonów tlenu w położeniu O(4), co jest odmiennym wynikiem do tych uzyskanych przez Obbade i inni, gdzie pewną ilość atomów tlenu w tym położenia O(4) dla badanych składów zauważyć można, że wyższe wartości tego parametru uzyskuje skład o większej zawartości atomów bizmutu.



Rysunek 6.11. Ewolucja termiczna obsadzenia położenia O(4) badanych związków.

Porównując przebieg wykresu z rysunku 6.11 z ewolucją termiczną poszczególnych parametrów strukturalnych zauważyć można korelację pomiędzy obsadzeniem położenia O(4) a zwiększaniem się grubości przestrzeni van der Waalsa (rysunek 6.7 c i d). Pojawianie się

jonów tlenu w przestrzeni van der Waalsa może więc przyczyniać się do zmian wielkości komórki elementarnej, w tym skokowej zmiany podczas przemiany fazowej $\beta_1 \leftrightarrow \beta_2$. Jak omawiano to już w rozdziale 5 w obszarze przejścia fazowego skokowo zmienia się również przewodność (Rysunek 5.2), co sugeruje, że pojawienie się jonów tlenu w przestrzeni van der Waalsa odgrywa istotną rolę również w zmianach właściwości elektrycznych.

6.4 Ścieżki przewodnictwa jonowego

W temperaturze pokojowej podsieć jonów tlenu związków układu podwójnego Bi-Pr-O i Bi-Nd-O modelowana była z wykorzystaniem modelu struktury zawierającego trzy położenia tlenowe – O(1), O(2) i O(3). Kluczowe ze względu na dalekozasięgowy transport ładunku wydają się położenia tlenowe O(2) i O(3), znajdujące się na krawędziach bloku fluorytowego, które charakteryzują się wysokim stopniem lokalnego nieuporządkowania, co objawia się między innymi cząstkowym obsadzeniem tych położeń. Wysoka dostępność strukturalnych luk tlenowych oraz krótkie odległości O(2)-O(3) stanowią dogodne warunki do przemieszczania się jonów tlenu, a więc ich wysokiej mobilności. Z tego powodu można podejrzewać, że transport jonów tlenu odbywa się właśnie w dużej mierze pomiędzy tymi położeniami. Ścieżka przewodnictwa jonowego prowadząca przez położenia O(2) i O(3) jest z natury dwuwymiarowa i ogranicza się do płaszczyzny znajdującej się na krawędzi bloków fluorytowych. Ta ścieżka transportu będzie dalej oznaczana jako *wzdłuż-płaszczyznowa* albo *intra-planar*. Schematycznie została ona przedstawiona na rysunku 6.12a.



Rysunek 6.12. Schemat ścieżek przewodnictwa jonowego a) wzdłuż-płaszczyznowego i b) między-płaszczyznowego.

Jak wykazano we wcześniejszym podrozdziale w wyższych temperaturach można zaobserwować pojawianie się jonów tlenu także w międzywęzłowym położeniu O(4) wewnątrz przestrzeni van der Waalsa. Istnienie tego dodatkowego położenia może wskazywać na istnienie w wyższych temperaturach alternatywnej ścieżki migracji jonów tlenu, prowadzącej pomiędzy sąsiednimi blokami poprzez położenie O(4), jak schematycznie pokazano na rysunku 6.12b. Ta dodatkowa ścieżka przewodzenia nazwana będzie dalej ścieżką *między-plaszczyznową* albo *inter-planar*. Należy jednak podkreślić, że pomimo możliwości ruchu jonów tlenu pomiędzy sąsiednimi blokami fluorytowymi nie należy spodziewać się dalekozasięgowego transportu w krystalograficznym kierunku *c*. Wynika to z faktu, że w całym badanym zakresie temperaturowym położenia O(1) są w pełni obsadzone oraz silnie związane z położeniem kationowym Bi/RE(1) wewnątrz bloku fluorytowego stanowiąc *de facto* barierę dla przewodnictwa w kierunku *c*. Badany materiał należy więc uznać za przewodnik dwuwymiarowy.

Za dwuwymiarowością obu postulowanych ścieżek przewodzenia przemawiają również wyniki eksperymentalne uzyskane przez zespół Boivin i inni [66]. W swoich badaniach na monokryształach wykazali oni, że związki binarne Bi-Sr-O o strukturze romboedrycznej charakteryzują się trzy rzędy wielkości wyższym przewodnictwem wzdłuż płaszczyzny *ab* względem przewodnictwa wzdłuż osi *c*. Ta różnica dotyczy przewodności zarówno przed jak i po przemianie fazowej.

Mercurio i inni również rozważali dwie podobne ścieżki transportu jonów w romboedrycznym związku Bi_{0.7}La_{0.3}O_{1.5} [65]. Jednakże, chociaż uważali położenie O(4) za istotne w transporcie jonowym, uważali oni, że to ruch jonów tlenu na krawędziach bloku fluorytowego (to jest pomiędzy położeniami O(2) i O(3)) jest głównie odpowiedzialny za skokową zmianę przewodności jonowej. Również Ahi i inni [68] uważali, że ścieżka międzypłaszczyznowa jedynie w niewielkim stopniu wpływa na całkowitą przewodność jonową, ze względu na niskie obsadzenia położenia O(4) w romboedrycznym związku Bi_{0.775}La_{0.225}O_{1.5}. Zamiast tego uważali oni, że atomy tlenu w położeniu O(4) rozpychają przestrzeń van der Waalsa, co bezpośrednio przekłada się na zwiększenie przewodności jonowej.

Hipoteza

Analizując zmiany temperaturowe różnych parametrów strukturalnych i elektrycznych można zaobserwować pewną korelację między tymi parametrami, w szczególności w zakresie temperatur około 500 – 700 °C, czyli w obszarze przejścia fazowego $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$ (*premeltingu*). W obszarze *premeltingu* następuje dynamiczny wzrost obsadzenia położenia O(4) (rysunek

6.11). W temperaturach tych gwałtownie wzrasta również grubość przestrzeni van der Waalsa (rysunek 6.7 c i d). Jak już pokazano na rysunku 5.2, w tym zakresie temperatur w sposób skokowy zmienia się również przewodność jonowa. Z tego powodu w niniejszej pracy postawiono hipotezę, że zmiany strukturalne i wzrost przewodności są ze sobą skorelowane. Dodatkowe położenie tlenowe O(4), poprzez aktywowanie dodatkowej, między-płaszczyznowej, ścieżki transportu jonów tlenu, odpowiedzialne jest zarówno za nieliniowy wzrost przewodności całkowitej, zaczynający się w temperaturze około 450 °C, jaki i za skokową zmianę przewodności podczas przemiany fazowej $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$. Aby zweryfikować tę hipotezę, podjęto próbę zamodelowania danych dotyczących przewodności całkowitej badanych związków i rozdzielenia wkładów pochodzących od ścieżek *inter-planar* i *intra-planar*.

6.5 Modelowanie przewodności jonowej

Bazując na rozważaniach z poprzedniego podrozdziału oraz korzystając z informacji opisanych w podrozdziałach 3.2.5 i 2.1.5 przeprowadzono dopasowanie przewodności całkowitej jako sumy przewodnictw związanych z dwoma niezależnymi od siebie ścieżkami przewodnictwa jonowego. W rzeczywistości między obiema ścieżkami *musi* istnieć pewna zależność chociażby z tego powodu, że rosnące obsadzenie położenia O(4) będzie powodować malejące obsadzenie położeń O(2) i O(3), lub też innymi słowy obie ścieżki przewodzenia korzystają z tego samego rezerwuaru jonów tlenu, jedna kosztem drugiej. Niemniej jednak, całkowitą przewodność jonową rozważano jako sumę (superpozycję) dwóch przewodności – wzdłuż- i między-płaszczyznowej:

$$\sigma_{jon} \approx \sigma_w + \sigma_m \tag{6.1}.$$

Żeby procedura dopasowania modelu do danych eksperymentalnych była jak najdokładniejsza, konieczne było wykonanie pomiarów przewodności z możliwie małym krokiem temperaturowym, w szczególności w obszarze przemiany fazowej. W tym celu przeprowadzono pomiary w trybie *quasi*-liniowym, to znaczy przy stałym tempie chłodzenia, wynoszącym około 0.5 °C/min wykonywano krótkie pomiary impedancyjne w wąskim zakresie częstotliwościowym. Zakres częstotliwości został dobrany na podstawie wcześniejszych dokładnych pomiarów tak, aby w całym zakresie temperaturowym można było wyznaczyć R_t badanych związków. Odpowiedni zakres częstotliwości wynosił $10^3 - 10^4$ Hz, dzięki czemu pomiar impedancji trwał krótko, a więc można było uzyskać dużą gęstość punktów pomiarowych na jednostkę temperatury, ale także można było założyć że podczas samego pomiaru próbka była w stanie *quasi*-równowagowym. Zaproponowana procedura pozwoliła uzyskać wyniki przewodności całkowitej z dokładnością do 1 °C w zakresie temperatur 800 - 200 °C. Jak przedstawiono na rysunku 6.13, wyniki zebrano w trybie *quasi*-liniowym nie różnią się znacząco od tych zebranych klasyczną metodą co 25 °C i w szerokim zakresie częstotliwości.



Rysunek 6.13. Wykres Arrheniusa przewodności zawierające dane zebrane dwiema metodami dla związku Bi_{0.75}Pr_{0.25}O_{1.5}.

Przewodność wzdłuż-płaszczyznowa

Przewodność wzdłuż-płaszczyznowa (oznaczona skrótem σ_w) polega na dyfuzji jonów tlenowych między położeniami O(2) i O(3), nie tworząc przy tym nowych położeń, a koncentracja nośników ładunku (luk tlenowych) jest zasadniczo stała (jak opisano w podrozdziale 5.2). Jest to więc hoppingowy mechanizm przewodnictwa, który można zapisać za pomocą klasycznej zależności Arrheniusa:

$$\sigma_w = \frac{zq}{V} \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{H_{\rm m1}}{kT}\right) \tag{6.2},$$

gdzie iloczyn zq to ładunek nośnika, V – objętość komórki elementarnej, σ_0 – czynnik przed eksponencjalny który zawiera w sobie takie wielkości jak entropia migracyjna, koncentracja nośników ładunku, odległość skoku czy też częstość drgań (prób przeskoku). H_{m1} to natomiast entalpia migracyjna procesu dyfuzji wzdłuż-płaszczyznowej.

Przewodność między-płaszczyznowa

Ścieżka przewodności między-płaszczyznowej powiązana jest z dodatkowym położeniem międzywęzłowym O(4), którego obsadzenie w pobliżu przemiany fazowej $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$ zmienia się dynamicznie. W podrozdziale 2.1.5 omówione zostały modele, w ramach których podjęto próbę powiązania nieliniowego wzrostu przewodności jonowej z generującymi się kaskadowo defektami punktowymi sieci. Modelem, który nie tylko prawidłowo opisuje przewodność jonową w obszarze *premeltingu*, ale pozwala również na dosyć precyzyjne wyznaczenie temperatury przemiany fazowej, oraz w przypadku przemian wyższego rzędu opisuje także przewodność fazy wysoko przewodzącej, jest model *cube-root* [28]. Ponieważ jednak jednym z założeń tego modelu jest 3-wymiarowe, nieukierunkowane przewodnictwo, w przypadku badanych związków wymagał on pewnej modyfikacji. Zaproponowana w niniejszej pracy modyfikacja została wprowadzona we współpracy z jednym z autorów modelu *cube-root* prof. Joachimem Maierem. W zmodyfikowanej wersji koncentrację defektów punktowych można wyznaczyć jako:

$$\sqrt{\frac{c^2}{g_i g_v (\alpha_i - c)(\alpha_v - c)}} = \exp\left(-\frac{H_{\rm f} - T\Delta S_{\rm f0} - Jc^{1/n}}{2kT}\right)$$
(6.3),

gdzie *c* oznacza koncentrację defektów punktowych na komórkę elementarną, $H_{\rm f}$ entalpię formacji pary defektów punktowych (w przypadku tego związku założono, że są to anionowe defekty Frenkla), $\Delta S_{\rm f0}$ zmianę entropii wibracyjnej powiązanej z powstaniem pary defektów, a *J* związany jest z oddziaływaniem elektrostatycznym pomiędzy defektami. Parametr *n*, znajdujący się w wykładniku, w oryginalnej wersji modelu miał stałą wartość *n* = 3, ze względu na trójwymiarową naturę przewodności jonowej związków, których on dotyczył. Ponieważ jednak w tym wypadku obie postulowane ścieżki przewodzenia są dwuwymiarowe, w dalszej części wykładnik ten potraktowano jako wolny parametr. W ogólności to właśnie wyrażenie *Jc*^{1/n} umożliwia dopasowanie funkcji do rosnących odchyleń od liniowości, a także prowadzi do uzyskania efektu skokowej zmiany przewodności wraz z przemianą fazową. Wyrażenie w mianowniku po lewej stronie równania (6.3) uwzględnia dostępność położenia w strukturze krystalicznej dla kolejnego, najbliżej leżącego defektu. Parametry $\alpha_{i,v}$ wyrażają odpowiednio liczbę dostępnych położeń krystalograficznych dla luk i położeń międzywęzłowych. Natomiast $g_{i,v}$ wyrażają stopień degeneracji tych położeń. Ostatecznie iloczyn $g_{i,v}\alpha_{i,v}$ równy jest maksymalnej liczbie położeń na komórkę elementarną dostępną dla pierwszego defektu. W najprostszym przypadku, kiedy $g_{i,v} = \alpha_{i,v} = 1$ wyrażenie to sprowadza się do bardziej powszechnej postaci (1 - c). W zależności jednak od właściwości strukturalnych, ograniczenia dostępności położeń mogą być bardziej złożone. Jak będzie to przedyskutowane w dalszej części tego rozdziału, również w tym związku należy dobrać odpowiednie parametry dostępności położeń.

Ruchliwość jonowa w ścieżce między-płaszczyznowej, oznaczona μ_m , jest procesem aktywowanym termicznie, gdzie H_{m2} jest entalpią migracyjną tej ścieżki przewodzenia:

$$\mu_{\rm m} = \frac{\mu_{\rm o}}{T} \left(\alpha_{i,\nu} - c \right) \exp\left(-\frac{H_{\rm m2}}{kT} \right) \tag{6.4}$$

Ruchliwość μ_0 z definicji zawiera te same wielkości co σ_0 z wyrażenia (6.2), z tą różnicą, że koncentracja nośników ładunku w tej ścieżce jest wielkością zmienną i jest wyrażona za pomocą równania (6.3). Również warto podkreślić, że wielkości μ_0 i σ_0 związane są z różnymi procesami migracyjnymi. Ponieważ przy rosnącej koncentracji defektów punktowych mobilność jonów może być ograniczona przez dostępność położeń, również wyrażenie (6.4) jest korygowane poprzez wyrażenie ($\alpha_{i,v} - c$).

Całkowita przewodność ścieżki między-płaszczyznowej jest iloczynem wielkości z równania (6.3) i (6.4) oraz ładunku i przedstawia się następująco:

$$\sigma_{\rm m} = \frac{zq}{V} \exp\left(-\frac{H_{\rm f} - T\Delta S_{\rm f0} - Jc^{1/n}}{2kT}\right) \frac{\mu_{\rm o}}{T} \left(\alpha_{i,\nu} - c\right)^2 \exp\left(-\frac{H_{\rm m2}}{kT}\right)$$
(6.5)

Przed przystąpieniem do omówienia procesu modelowania przewodności, należy jeszcze przedyskutować kwestię dostępności położeń. Jak wynika z właściwości krystalograficznych, w uproszczonym modelu w temperaturze pokojowej kation Bi(2) otoczony jest przez sześć położeń tlenowych biorących udział w przewodnictwie jonowym – $3 \cdot O(2)$ i $3 \cdot O(3)$. W temperaturze 800 °C, w bezpośrednim sąsiedztwie danego kationu Bi(2)

znajduje się dziewięć dodatkowych położeń O(4). Tak więc w tym wypadku iloczyn $g_i \alpha_i$ jest równy 1.5. Jednakże, te dziewięć położeń można podzielić na trzy oddzielne grupy składające się z trzech położeń. Trzy położenia składające się na poszczególne grupy zlokalizowane są zbyt blisko siebie, aby miały szanse być obsadzone jednocześnie. To samo w sobie dałoby wartość parametru $g_i = 3$. Kontynuując rozważania, chociaż technicznie rzecz biorąc możliwe byłoby zajęcie po jednym z położeń z każdej z tych trzech grup, w praktyce oznaczałoby to wysoką koncentrację położeń O(4) zlokalizowanych wokół jednego kationu Bi(2), kosztem pozostałych. Taka sytuacja jest bardzo mało prawdopodobna. Z tego powodu można uznać, że najbardziej prawdopodobnym scenariuszem jest sytuacja, w której jedynie jedno z dziewięciu dostępnych położeń O(4) jest zajęte. Wynika z tego, że parametr g_i równy jest 9, a dla zachowania równości $g_i \alpha_i = 1.5$ parametr α_i musi wynosić 1/6. W tabeli 6.3 zestawiono ostateczne wartości tych parametrów, razem z wartościami wszystkich stałych występujących w równaniach (6.2-6.5).

Tabela 6.3. Wartości stałych wykorzystywanych w procedurze modelowania przewodności.

z	<i>V</i> [cm ³]	<i>q</i> [C]	<i>k</i> [eV/K]	g_i	g_v	α_i	α_{v}
15	$3.8 \cdot 10^{-22}$	1.602 · 10 ⁻¹⁹	8.617 · 10 ⁻⁵	9	1	1/6	1

Ciekawą konsekwencją przyjęcia wartości parametru $\alpha_i = 1/6$ jest to, że wyznacza on również teoretyczną maksymalną wartość koncentracji defektów punktowych na komórkę elementarną (z tej prostej przyczyny, że wartość wyrażenia ($\alpha_{i,v} - c$) z równań (6.3-6.5) nie może przyjmować wartości ujemnych). Co więcej, w praktyce koncentracja defektów punktowych osiąga w przybliżeniu 50 % dostępnych położeń w stanie nieuporządkowanym, ponieważ mało prawdopodobna jest sytuacja, w której więcej jonów znajduje się w położeniach międzywęzłowych niż w nominalnych. Tak więc w stanie nieuporządkowanym można by spodziewać się koncentracji defektów punktowych rzędu ~ 10 %. Jak pokazano w podrozdziale 6.4, mniej więcej tyle wynosi stosunek obsadzenia położeń O(4)/[O(2) + O(3) + O(4)]w temperaturze 800 °C, w przeliczeniu na atomy przypadające na komórkę elementarną.

Wyniki modelowania

Zależność przewodności od temperatury dopasowana została z wykorzystaniem komponentów obu postulowanych ścieżek przewodności, zgodnie ze wzorem 6.1. Jak zaprezentowano na przykładzie związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5} na rysunku 6.14, podejście to zaowocowało bardzo dobrym dopasowaniem modelu do danych eksperymentalnych, z niską

wartością współczynnika błędu średniokwadratowego (*MSE*). Wartości tego współczynnika dla badanych związków zestawiono w załączniku w tabeli Z.8, a na rysunku Z.9 wykresy z krzywą dopasowania pozostałych związków. Procedurze dopasowania poddano wyniki przewodności uzyskane dla wszystkich badanych w tej pracy związków oprócz Bi_{0.800}Nd_{0.200}O_{1.5}, ponieważ w przypadku tego związku, jak opisano w podrozdziale 6.2, w podwyższonych temperaturach zaobserwowano występowanie pewnej ilości dodatkowej fazy.



Rysunek 6.14. Wykres przewodności Arrheniusa zawierający dane eksperymentalne, a także linię dopasowania do danych eksperymentalnych uzyskanych dla związku Bi_{0.75}Pr_{0.25}O_{1.5}. Na wykresie przedstawiono również aproksymację składowych wzdłuż- i między-płaszczyznowej oraz różnicę pomiędzy dopasowaniem a danymi eksperymentalnymi.

Ze względu na anizotropowe właściwości badanych związków, parametr *n* występujący w równaniu (6.3) również był dopasowywany. W przypadku związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}, dla którego wynik dopasowania przedstawiono na rysunku 6.14, parametr ten wynosił n = 2.33. Dla pozostałych związków uzyskano zbliżone wartości mieszczące się w przedziale $2.32 \div 2.37$. Aby zmniejszyć liczbę zmiennych udokładnianych w procedurze dopasowania i tym samym zmniejszyć niepewność wyznaczanych parametrów przyjęto wartość tego parametru taką samą dla wszystkich związków. Ponieważ wyniki uzyskane dla związku Bi_{0.75}Pr_{0.25}O_{1.5} traktowane były jako punkt odniesienia, przyjęto w dalszej pracy wartość parametru uzyskaną właśnie dla tego związku. Warto zaznaczyć, że wartość n = 2.33 zgodnie z modelem *cube-root* wskazuje na dominujące dwuwymiarowe przewodnictwo. Wynik ten jest

zgodny rozważaniami strukturalnymi przedstawionymi w podrozdziale 6.5 wskazującymi, że przewodność odbywa się wzdłuż zewnętrznych płaszczyzn bloków fluorytowych.

W trakcie ostatecznego dopasowania uwolnionych było siedem parametrów. Wartości uzyskanych parametrów wszystkich składów wraz z niepewnościami zestawiono w załączniku (tabela Z.8), a wybrane parametry przedstawiono na rysunkach 6.15. Na wykresach uwidacznia się trend, zgodnie z którym dla parametrów termodynamicznych H_f (entalpia tworzenia defektów) i ΔS_{f0} (zmiana entropii wibracyjnej powiązanej z powstaniem defektów) zaobserwować można minimum w okolicach x = 0.250. Natomiast dla parametru J zaznacza się obecność maksimum wartości w okolicach x = 0.275. Są to kolejne wielkości, w których obserwuje się maksimum lub minimum w okolicach zawartości domieszki $x \approx 0.250 \div 0.275$.





Rysunek 6.15. Zestawienie uzyskanych wartości parametrów termodynamicznych – a) entalpii swobodnej, b) zmiany entropii wibracyjnej wyrażonej jako krotność stałej Boltzmanna i c) parametru J dla związków Bi_{1-x}RE_xO_{1.5}

Koncentracja defektów

Korelację między parametrami termodynamicznymi i temperaturą przemiany fazowej można lepiej zrozumieć, przekształcając wyrażenie (6.3) do postaci:

$$T_{crit} = \frac{H_f - J c_{crit}^{1/n}}{\Delta S_{f0} - k ln \frac{c_{crit}^2}{g_i g_v (\alpha_i - c) (\alpha_v - c)}}$$
(6.6),

gdzie c_{crit} oznacza krytyczną koncentrację defektów punktowych, powyżej której dochodzi do przemiany fazowej, natomiast T_{crit} – temperaturę, w której uzyskiwana jest krytyczna koncentracja defektów punktowych i którą przez to można utożsamić z temperaturą przemiany fazowej. W swojej publikacji Hainovsky i Maier [28] zaproponowali sposób na wyznaczenie wartości krytycznej koncentracji, który wymaga rozwiązania następującego równania:

$$nc_{crit}\left[\frac{\alpha_i}{(\alpha_i - c_{crit})^2} + \frac{\alpha_v}{(\alpha_v - c_{crit})^2}\right] - \left[\frac{\alpha_i}{\alpha_i - c_{crit}} + \frac{\alpha_v}{\alpha_v - c_{crit}}\right] = 0$$
(6.7).

Z powyższego równania wynika, że wartość krytycznej koncentracji uwarunkowana jest własnościami strukturalnymi danego związku. Podstawiając do równania (6.7) znane wartości parametrów $\alpha_{i,v}$ oraz *n*, można wyznaczyć wartość koncentracji defektów, która w tym wypadku wynosi $c_{crit} \approx 0.0662$. Faktycznie, jeśli wyznaczy się teoretyczne wartości koncentracji defektów punktowych w zależności od temperatury, to można zauważyć, że przemiana fazowa występuje w momencie, kiedy osiągnięta zostanie wartość krytyczna koncentracji, co jest widoczne na rysunku 6.16. Jednak dynamika osiągnięcia tej krytycznej wartości zdaje się być istotnie inna w przypadku różnych związków. Przykładowo, w temperaturze około 575 °C cztery związki mają zbliżoną koncentrację defektów punktowych - Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5}, Bi_{0.775}Pr_{0.225}O_{1.5}, Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5} i Bi_{0.725}Nd_{0.275}O_{1.5}. W każdym z tych związków jednak przemiana fazowa zachodzi w znacząco różnych temperaturach, co jest szczególnie widoczne jeśli porówna się związki Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5} i Bi_{0.725}Nd_{0.275}O_{1.5}.



Rysunek 6.16. Wykres Arrheniusa koncentracji defektów puntkowych. Koncentrację obliczono na podstawie uzyskanych parametrów modelowania dla związków Bi_{1-x}RE_xO_{1.5}.

Widoczne jest więc, że z punktu widzenia modelu *cube-root* dwa czynniki wpływają na temperaturę przemiany fazowej, co znajduje odzwierciedlenie w parametrach termodynamicznych. Z pewnym uproszczeniem można stwierdzić, że z jednej strony parametry H_f i ΔS_{f0} determinują wysokość bariery potencjału, niezbędnej do pokonania aby powstała para defektów. Z drugiej strony parametr *J* (chociaż ściślej rzecz ujmując, to $Jc^{1/n}$) określa, w jakim stopniu bariera ta jest obniżona poprzez oddziaływanie defektów. Razem te dwa czynniki determinują dynamikę ewolucji termicznej defektów punktowych, z punktem kulminacyjnym w postaci przemiany fazowej.

Maier i inni [109], bazując na wynikach uzyskanych przez Tosiego [110] argumentowali, że zarówno H_f jak i J w określonych warunkach proporcjonalne są do tych samych wielkości:

$$H_f \approx 1.3 \frac{U_m}{\varepsilon_S}$$
 (6.8),

$$J \approx 0.67 \frac{U_m}{\varepsilon_S} \tag{6.9},$$

gdzie U_m – energia Madelunga i ε_s – stała dielektryczna sieci krystalicznej. W podrozdziale 5.2 przedstawiono argumenty (równanie 5.9), zgodnie z którymi siła dielektryczna, a więc

i stała dielektryczna sieci krystalicznej jest powiązana ze strukturą defektową podsieci anionowej. Na mocy zależności (6.8) i (6.9) to samo można powiedzieć o parametrach termodynamicznych omawianych w tym rozdziale. Wynika z tego więc że czynniki determinujące porządek luk tlenowych efektywnie odgrywają również istotną rolę również w dynamice ewolucji termicznej defektów punktowych w podwyższonych temperaturach, włącznie z temperaturą w której osiągana jest krytyczna wartość defektów punktowych, która prowadzi do przemiany fazowej $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$.

Wiadomości wstępne

Badania stabilności, rozumianej tutaj jako odporność na długoterminowe wygrzewanie oraz wpływ atmosfery o obniżonym ciśnieniu parcjalnym tlenu, mają istotne znaczenie w przypadku materiałów elektrolitycznych w kontekście ich potencjalnej aplikacji. W przypadku związków o strukturze romboedrycznej bazujących na tlenku bizmutu jest to szczególnie istotne, ponieważ jak wspomniano w podrozdziale 2.2, podwyższona stabilność tej struktury jest ich główną zaletą w porównaniu do związków o strukturze fluorytu bazujących na tym tlenku. Mimo tego ogólnego przekonania, aspekt ten do tej pory nie został dostatecznie udokumentowany, a wyniki przedstawione w niniejszej pracy, choć nie wyczerpują tematu badania stabilności, przynoszą wiele nowych informacji o stabilności badanych związków.

7.1 Stabilność przy długoterminowym wygrzewaniu

Aby określić wpływ długoterminowego wygrzewania na przewodność badanych związków, wybrano próbki o składzie Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5}, gdzie x = 0.200; 0.250; 0.325. Próbki te podgrzano do temperatury około 800 °C, a następnie schłodzono do 650 °C, w której przeprowadzono eksperyment. Zebrane dane przedstawiono na rysunku 7.1. W trakcie ponad 800 godzin wygrzewania zaobserwowano eksponencjalny spadek przewodności, przy czym nawet tak długi czas nie był wystarczający do osiągnięcia *plateau*. Niemniej na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że w przypadku związku x = 0.325 przewodność asymptotycznie zbliżała się wartości około 85 % wartości początkowej, dla x = 0.250 do około 80 %, natomiast dla x = 0.200 do około 75 %. Znamienne jest, że spadek przewodności następuje od początku procesu wygrzewania, analogicznie jak w przypadku związków bazujących na tlenku bizmutu o strukturze fluorytu wygrzewanych w 500 °C [57]. Może to świadczyć o tym, że spadek przewodności związany jest przede wszystkim z porządkowaniem się podsieci tlenowej, a nie kationowej. W tym kontekście większy spadek przewodności związków o większej zawartości bizmutu świadczyć może o większym nieuporządkowaniu podsieci tlenowej w okolicach tuż przed przemianą fazową $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$. Należy podkreślić, że pomimo obserwowanego spadku przewodności układ zachowuje relatywnie wysoką wartość przewodności nawet po ponad 800 godzin wygrzewania.



Rysunek 7.1. Wykres przewodności w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w temperaturze 650 °C uzyskany dla związków Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5}. σ₀ oznacza wartość przewodności na początku procesu wygrzewania.

Aby rzucić więcej światła na opisany wyżej proces starzenia, wykonano również pomiary XRD wybranego składu (x = 0.250) w trakcie długoterminowego wygrzewania w temperaturze 650 °C. Wyniki w postaci uzyskanych stałych sieci przedstawiono na rysunku 7.2. Jak widać na rysunku 7.2a, stała sieci c nie ulega zmianie w czasie wygrzewania (w granicach niepewności stosowanej metody). Z drugiej strony, jak jest widoczne na rysunku 7.2b, stała sieci a nieznacznie kurczy się w trakcie tego wygrzewania, przy czym obserwowany spadek ma charakter eksponencjalny, analogicznie do tego zaobserwowanego przy pomiarach przewodności. Fakt, że zmiany rozmiarów komórki elementarnej zaobserwowano w przypadku stałej sieci a, a nie stałej c, może świadczyć o tym, że porządkowanie podsieci tlenowej związane jest przede wszystkim z położeniami O(2) i O(3). Położenie O(4) natomiast zdaje się nie brać większego udziału w tym procesie, bowiem zmiany w obsadzeniu położenia O(4) podczas pomiarów stabilnościowych powinny skutkować zmianą grubości przestrzeni van der Waalsa i zarazem parametru c komórki elementarnej, czego w tym przypadku nie zaobserwowano.



Rysunek 7.2. Wartości stałej sieci a) c i b) a w funkcji czasu zmierzone w trakcie wygrzewania w temperaturze 650 °C dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}.

7.2 Stabilność przy zmiennym ciśnieniu parcjalnym O₂

Dla wybranego związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5} przeprowadzono ekpseryment mający na celu określenie wpływu atmosfery o obniżonym ciśnieniu parcjalnym tlenu na właściwości elektryczne i strukturalne. W przypadku związków zawierających jony prazeodymu tego typu eksperyment jest o tyle istotny, że prazeodym ma skłonność do łatwej zmiany stopnia utlenienia.

Pomiary przewodności metodą spektroskopii impedancyjnej wykonano w trakcie dwóch cykli grzania i chłodzenia, przy stałym przepływie argonu (pO₂ \approx 40 ppm) przez komorę pomiarową. Nie zaobserwowano różnic pomiędzy kolejnymi cyklami, podobnie jak to było w przypadku pomiarów przeprowadzonych w atmosferze otoczenia (powietrza). Na rysunku 7.3 zestawiono wyniki drugiego chłodzenia w atmosferach argonu i powietrza. Przedstawione tam wykresy Arrheniusa przewodności nie różnią się od siebie w żaden istotny sposób. Widoczny jest również brak istotnego wpływu atmosfery na dynamikę i temperaturę przemiany fazowej $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$.



Rysunek 7.3. Wykrzes Arrheniusa przewodności zebrany w trakcie chłodzenia dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}.

Komora pomiarowa w dyfraktometrze rentgenowskim, dostępna na Wydziale Fizyki PW, umożliwia pomiary wysokotemperaturowe wyłącznie w przepływie obojętnego gazu jakim jest azot. Ciśnienie parcjalne tlenu w takim eksperymencie wynosi około p $O_2 = 25$ ppm i jest porównywalne z ciśnieniem parcjalnym w pomiarach elektrycznych w argonie. Jak przedstawiono na rysunku 7.4, objętość komórki elementarnej wyznaczona z pomiarów w przepływie azotu i w przepływie powietrza jest taka sama.



Rysunek 7.4. Objętość komórki elementarnej zmierzona w trakcie chłodzenia dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}.

Aby sprawdzić wpływ atmosfery o obniżonym ciśnieniu parcjalnym tlenu (pO₂ \approx 20 ppm) na zmianę stopnia utlenienia badanych związków, przeprowadzono serię pomiarów termograwimetrycznych *TGA* dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}. Najpierw wykonano cykl grzania i chłodzenia w powietrzu, następnie przełączono gaz na argon i wykonano kolejny cykl grzania i chłodzenia, na końcu zaś jeszcze raz powtórzono taki sam cykl w powietrzu. Jak pokazano na rysunku 7.5 krzywe uzyskane w różnych atmosferach mają bardzo podobny przebieg a obserwowany nieznaczny ubytek masy rzędu 0.15 % należy utożsamiać raczej ze sepcyfiką stosowanej metody pomiarowej niż z realnymi zmianami stechiometrii tlenowej badanego związku.


Rysunek 7.5. Pomiar ubytku masy w różnych atmosferach wykonany dla związku Bi_{0.75}Pr_{0.25}O_{1.5}.

Powyższe wyniki, podobnie zresztą jak wyniki pomiarów liczb przenoszenia przedstawione w podrozdziałe 5.3 oraz wyniki analizy danych neutronowych (podrozdział 6.3), wskazują na brak zmiany stopnia utlenienia prazeodymu w badanym zakresie ciśnienia parcjalnego tlenu. Bazując na wszystkich dostępnych wynikach można stwierdzić, że w warunkach normalnych prazeodym w badanym związku występuje na stopniu utlenienia 3+. Tłumaczyłoby to dlaczego w eksperymentach omówionych w tym rozdziale nie zaobserwowano redukcji prazeodymu w badanych związkach – w tych warunkach nie może on już ulec dalszej redukcji. Niestety dostępne układy pomiarowe nie pozwalały na sprawdzenie jak związki układu podwójnego Bi-Pr-O zachowałyby się w bardziej redukującej atmosferze, na przykład w przepływie tlenku węgla lub wodoru. Badanie takie byłoby szczególnie istotne, biorąc pod uwagę że typowe związki bazujące na tlenku bizmutu ulegają redukcji do postaci metalicznej w tak redukującej atmosferze, a odporność na taką redukcję jest kluczowa przy zastosowaniach aplikacyjnych na przykład przy ogniwach paliwowych.

8 Podsumowanie wyników badań i dyskusji

W niniejszej pracy określono właściwości strukturalne i elektryczne związków dwóch układów podwójnych o następujących składach chemicznych: Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5}, gdzie x = 0.200; 0.225; 0.250; 0.275; 0.300; 0.325 i Bi_{1-x}Nd_xO_{1.5}, gdzie x = 0.200; 0.275; 0.335. Syntezę wszystkich składów badanych związków wykonano metodą reakcji w ciele stałym.

Metodykę przeprowadzonych prac badawczych opracowano tak, aby pomogła w realizacji postawionych w niniejszej pracy celów badawczych. Głównym celem badawczym był opis mechanizmów przewodnictwa jonowego badanego systemu. Szczegółowymi celami było zrozumienie wpływu preferowanych otoczeń lokalnych kationów (prazeodymu/neodymu i bizmutu) na właściwości strukturalne i elektryczne, charakteryzacja struktury defektowej podsieci anionowej oraz jej ewolucji termicznej, a także określenie stabilności struktury przy długoterminowym wygrzewaniu i w atmosferze ubogiej w tlen. Ponadto postawiono w niniejszej pracy hipotezę, zgodnie z którą obecność jonów tlenu wewnątrz przestrzeni van der Waalsa w strukturze badanych związków w podwyższonych temperaturach umożliwia aktywowanie dodatkowej ścieżki transportu jonów tlenu.

Podstawowe właściwości strukturalne zostały wyznaczone na podstawie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, a dla wybranych składów przeprowadzono pomiary rozpraszania neutronów, w celu scharakteryzowania także podsieci anionowej. Właściwości termodynamiczne określono z wykorzystaniem techniki DTA/TGA. Podstawowe właściwości elektryczne oraz właściwości dielektryczne określono z wykorzystaniem metody spektroskopii impedancyjnej. W przypadku części próbek określono również składowe elektronowe i jonowe przewodnictwa całkowitego z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody pomiarów siły elektromotorycznej EMF. Zmiany przewodności w funkcji temperatury modelowano z wykorzystaniem zmodyfikowanego modelu *cube-root*. Wybrane składy przebadano również pod kątem ich odporności na długoterminowe wygrzewanie w 650 °C oraz wpływu neutralnej atmosfery (argon, azot) na ich właściwości strukturalne i elektryczne.

Poniżej zestawiono najważniejsze wyniki pracy, realizujące postawione cele:

• W przypadku wszystkich badanych próbek w temperaturze pokojowej uzyskano monofazowe związki o strukturze romboedrycznej, tożsamej z fazą β_2 . Na podstawie przeprowadzonej analizy Rietvelda wyznaczono parametry sieciowe i stwierdzono, że komórka elementarna związków zawierających domieszkę neodymową jest mniejsza od analogicznych składów zawierających prazeodym. W obu systemach stała sieci *c* maleje wraz z rosnącą zawartością domieszki, natomiast stała sieci *a* osiąga maksymalną wartość dla składów o *x* równym około $0.275 \div 0.300$. Uzyskane wyniki pokazują, że na parametry strukturalne badanych związków ma wpływ zarówno promień jonowy kationu domieszki (Pr lub Nd) jak i preferowane otoczenie lokalne tych kationów.

- Wykresy typu Arrheniusa przewodności całkowitej wszystkich badanych związków można podzielić na trzy obszary dwa obszary o liniowym charakterze w niskich i wysokich temperaturach, oraz obszar pośrednich temperatur, w którym mamy do czynienia z nieliniowym przebiegiem z charakterystyczną w skokową zmianą przewodności o prawie rząd wielkości w temperaturze przemiany fazowej β₂ ↔ β₁. Wartości przewodności wszystkich związków są zbliżone do siebie, przy czym w temperaturze 300 °C występuje minimum przewodności dla x = 0.275, natomiast w temperaturze 800 °C przewodność maleje monotonicznie z rosnącą zawartością domieszki. Przewodność związków z domieszką Nd jest niższa niż w układzie domieszkowanym Pr, dla analogicznych wartości parametru x.
- Odpowiedź dielektryczną badanych związków modelowano zastępczym obwodem elektrycznym wykorzystującym funkcję Havriliaka-Negamiego. Na podstawie przeprowadzonych dopasowań wyznaczono m.in. częstość prób przeskoku jonu, częstość relaksacji, stałe dielektryczne, koncentrację ruchliwych nośników ładunku czy też zasięg nie-losowego przeskoku mobilnych jonów. Dla wszystkich badanych składów koncentracja ruchliwych nośników, w obszarze niskotemperaturowym, pozostaje stała. Istnieje natomiast różnica w koncentracji mobilnych nośników ładunku pomiędzy różnymi składami. W sposób niemonotoniczny, w zależności od składu, zmienia się również zasięg nie-losowego przeskoku mobilnego jonu.
- Przewodnictwo elektryczne zdominowane jest przez składową jonową przewodności. W badanym zakresie temperatur, około 500 – 800 °C, nie zaobserwowano znaczącego udziału składowej elektronowej, w szczególności w przypadku związków o większej zawartości prazeodymu.
- W temperaturze około 700 750 °C obserwuję się odwracalną przemianę fazową β₂ ↔ β₁. Podczas tej przemiany grupa symetrii nie ulega zmianie i podsieć kationowa pozostaje zachowana ale obserwuje się skokową zmianę stałych sieci.

Natomiast w podsieci anionowej dochodzi do przemiany typu porządeknieporządek. Przemianie towarzyszy pojawienie się jonów tlenu wewnątrz przestrzeni van der Waalsa – do opisu ich ulokowania wprowadzono dodatkowe, silnie zdelokalizowane położenie tlenowe O(4). Pewna ilość atomów tlenu w tym położeniu pojawia się już w temperaturach bezpośrednio poprzedzających przemianę fazową.

- Potwierdzono hipotezę o obecności dwóch ścieżek przewodnictwa jonowego ścieżki wzdłuż-płaszczyznowej i między-płaszczyznowej. Wykazano przy tym, że przewodność związaną ze ścieżką wzdłuż-płaszczyznową charakteryzuje klasyczna zależność Arrheniusa i odbywa się wzdłuż krawędzi bloku fluorytowego, za pośrednictwem położeń tlenowych O(2) i O(3). Natomiast transport ładunku poprzez ścieżkę między-płaszczyznową można opisać przy wykorzystaniu modelu *cube-root*, uwzględniającego oddziaływanie między generowanymi defektami punktowymi sieci (położenia tlenowe O(4)). Współistnienie obu ścieżek pozwala skutecznie zamodelować dane eksperymentalne przewodności całkowitej w zakresie temperatur wynoszącym 200 – 800 °C, zarówno poniżej jak i powyżej temperatury przemiany fazowej. Wykazano, że ścieżka wzdłuż-płaszczyznowa ma dominujący charakter w obszarze niskotemperaturowym (poniżej ok. 500 °C), natomiast ścieżka między-płaszczyznowa dominuje W obszarze wysokotemperaturowym.
- Dynamika ewolucji termicznej koncentracji defektów, a więc i wartość temperatury
 przemiany fazowej, zdeterminowana jest przez wysokość bariery potencjału, którą
 musi pokonać para defektów przy ich generacji oraz przez siłę oddziaływania
 między defektami, która efektywnie obniża tę barierę. Wyniki modelowania
 przewodności wskazują na to, że przemiana fazowa następuje po osiągnięciu
 pewnej krytycznej wartości koncentracji defektów.
- Badania stabilności związków podczas długoterminowego wygrzewania w temperaturze 650 °C wykazały, że przewodność badanych związków spada o około 20 – 30 % po 800 godzinach. Za ten spadek odpowiedzialne jest głównie porządkowanie jonów tlenu podsieci anionowej.
- Badania przeprowadzone w różnych atmosferach wskazują na to, że atmosfera neutralna (argon, azot) nie mają zauważalnego wpływu na właściwości elektryczne czy strukturalne. Badania DTA/TGA również nie wskazują na istotne zmiany masy

przy zmianach atmosfer z bogatej na ubogą w tlen, które świadczyłyby o przebiegu reakcji *red-ox* w badanych związkach.

Jednym z kluczowych wyników tej pracy jest opisanie wpływu kationów (bizmutu oraz domieszek Pr i Nd) na właściwości strukturalne i elektryczne badanych związków o strukturze romboedrycznej. Porównanie wyników uzyskanych dla domieszki prazeodymowej i neodymowej, oraz promieni jonowych kationów, potwierdzają znaczenie dopasowania geometrycznego kationów. Z kolei obserwowana nieliniowość szeregu właściwości strukturalnych i elektrycznych przy zmianie proporcji Bi: RE może być wyjaśniona uwzględniając subtelne różnice w preferowanym otoczeniu lokalnym kationów Bi i RE. Wpływ otoczenia lokalnego zarysowuje się na przykład w subtelnej deformacji bloku fluorytowego, widocznego jako nieliniowa zmiana stałej sieci a podczas podstawiania kationu Bi w miejsce RE. Kationy domieszki przede wszystkim jednak wpływają na strukturę defektową podsieci anionowej. Metody dyfrakcyjne wykorzystywane w pracy pozwalają uzyskać uśredniony obraz struktury (uśredniony po wielu komórkach i po czasie), co ogranicza możliwość jednoznacznego powiązania wpływu otoczenia lokalnego Bi(1) oraz RE(1) na podsieć anionową. Uzyskane wyniki wskazują jednak, że ze względu na swoją specyficzną strukturę elektronową kation bizmutu znajdujący się w położeniu Bi(1) łatwiej niż metal ziemi rzadkiej (Pr lub Nd) akceptuje w swoim sąsiedztwie lukę tlenową w położeniu tlenowym O(2) i skieruje w jej stronę orbital wolnej pary elektronowej. W efekcie zwiększanie proporcji Bi: RE przyczyniać się powinno do stabilizacji struktury defektowej podsieci anionowej. Potwierdzeniem tej tezy wydają się być wyniki pomiarów elektrycznych badanych materiałów. Zastępowanie części kationów RE kationami bizmutu (obniżanie parametru x od wartości 0.325 do 0.275) prowadzi do obniżenia przewodności całkowitej w zakresie niskotemperaturowym, bezpośrednio związanego z obniżeniem mobilności ruchliwych jonów. Obniżenie mobilności wydaje się wynikać z większej stabilności podsieci anionowej – jony tlenu są mniej chętne do zmieniania swojego położenia. Ponieważ przy dalszym zmniejszaniu parametru x przewodność zaczyna wzrastać oznacza to, że inne czynniki, w tym np. wzrost objętości komórki elementarnej, zaczynają dominować.

Wszystkie powyższe czynniki – promienie jonowe oraz preferowane lokalne koordynacje kationów, a także struktura defektowa podsieci anionowej – determinują nie tyko właściwości fizyczne badanych związków w temperaturze pokojowej ale przede wszystkim ich ewolucję termiczną. W szczególności mają wpływ na generowanie nowych defektów - pojawianie się anionów w położeniu tlenowym O(4). I tak na przykład większa grubość bloku

fluorytowego (większe średnie odległości między jonami) będzie zmniejszać siły wiązania Bi/RE(1)-O(2) i służyć łatwiejszej generacji defektów. Podobnie, większa grubość przestrzeni van der Waalsa zmniejszy koszt energetyczny przemieszczenia w jego miejsce jonu tlenu. Także mniejsza stabilność struktury defektowej podsieci anionowej położeń O(2) i O(3) będzie sprzyjała przeskokom jonów tlenu z położeń O(2) lub O(3) do O(4). Czynniki te określają więc charakter zmian koncentracji defektów podczas zmian temperatury układu. Konsekwencją zmian koncentracji defektów jest przemiana fazowa, która następuje gdy układ osiągnie krytyczną koncentrację jonów tlenu w przestrzeni van der Waalsa, przy czym temperatura tej przemiany jest ściśle zależna od wspomnianych czynników (promienie jonowe oraz preferowane lokalne koordynacje kationów a także struktura defektowa podsieci anionowej), które tworzą swoiste warunki początkowe układu.

Przeprowadzone w niniejszej pracy badania wskazują, że związki układu podwójnego Bi-Pr-O i Bi-Nd-O o strukturze romboedrycznej posiadają pewne obiecujące właściwości, predysponujące je do zastosowań aplikacyjnych jako materiał elektrolityczny w urządzeniach elektrochemicznych takich jak ogniwa paliwowe. Co prawda ich przewodność w temperaturze 650 °C jest mniej więcej o rząd wielkości niższa od bardziej popularnych elektrolitów bazujących na tlenku bizmutu takich jak Bi-Er-O czy Bi-Dy-W-O o strukturze fluorytu, jednakże badane związki o strukturze romboedrycznej charakteryzuje znacznie lepsza stabilność.

Uzyskane w niniejszej pracy wyniki stały się inspiracją dla dalszych prac badawczych. W szczególności rozpoczęto już badania lokalnego otoczenia kationów oraz porządkowania jonów tlenu korzystając z metody RMC (ang. *Revere Monte Carlo*) analizy danych dyfrakcyjnych typu *total scattering* (uwzględniających zarówno rozpraszanie braggowskie jak i tzw. diffuse scattering). Badania właściwości dielektrycznych poszerzone o dodatkowe składy mogłyby pozwolić na lepsze zrozumienie korelacji między właściwościami strukturalnymi i dielektrycznymi. Również w przypadku modelu *cube-root* nadal istnieją możliwości rozwojowe – chociażby poprzez modyfikację modelu tak, aby uwzględniała wpływ odkształceń sieci na generację defektów. Tematem do dalszych badań pozostaje także wpływ silniej redukujących atmosfer pomiarowych, takich jak wodór czy tlenek węgla (II), na właściwości badanych związków, szczególnie istotnych z aplikacyjnego punktu widzenia.

9 Bibliografia

- [1] E.D. Wachsman, K.T. Lee, *Science*. 334 (2011) 935–939.
- [2] S.P.S. Badwal, Solid State Ionics. 143 (2001) 39–46.
- [3] K. Funke, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14 (2013).
- [4] J. Maier, "Physical Chemistry of Ionic Materials. Ions and Electrons in Solids", John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2004.
- [5] S. Mrowec, "Defekty Struktury i Dyfuzja Atomów w Kryształach Jonowych", Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1974.
- [6] A.R. West, "Solid State Chemistry and its applications", 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2014.
- [7] F.A. Kroger, H.J. Vink, Solid State Phys. 3 (1956) 307–435.
- [8] W. Bogusz, F. Krok, "*Elektrolity Stale*", Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.
- [9] J.K. Aboagye, R.J. Friauf, Phys. Rev. B. 11 (1974) 1654–1664.
- [10] H. Yamada, I. Saruwatari, N. Kuwata, J. Kawamura, J. Phys. Chem. C. 118 (2014)
 23845–23852.
- [11] A. Azimi, V.M. Carr, A. V. Chadwick, F.G. Kirkwood, R. Saghafian, J. Phys. Chem. Solids. 45 (1984) 23–31.
- [12] W. Hayes, Contemp. Phys. 27 (1986) 519–532.
- [13] N. Hainovsky, J. Maier, Solid State Ionics. 76 (1995) 199–205.
- [14] H. Schmalzried, Zeitschrift Fur Phys. Chemie Neue Folge. 22 (1959) 199–208.
- [15] W.E. Schoknecht, R.O. Simmons, AIP Conf. Proc. 169 (1972).
- [16] M.J. Rice, S. Strassler, G.A. Toombs, *Phys. Rev. Lett.* 32 (1974) 596–599.
- [17] P. Varotsos, K. Alexopoulos, J. Phys. Chem. Solids. 38 (1977) 997–1001.
- [18] P. Varotsos, W. Ludwig, K. Alexopoulos, Phys. Rev. B. 18 (1978) 2683–2691.
- [19] C. Falter, W. Zierau, P. Varotsos, Solid State Commun. 27 (1978) 401–404.
- [20] C.R.A. Catlow, 451 (1979).
- [21] C.R.A. Catlow, J. Corish, P.W.M. Jacobs, A.B. Lidiard, J. Phys. C Solid State Phys. 14 (1981) 121–125.
- [22] H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84 (1980) 120-124.
- [23] A.P. Batra, L.M. Slifkin, *Phys. Rev. B*. 12 (1975) 3473–3475.

- [24] A.P. Batra, L.M. Slifkin, J. Phys. Chem. Solids. 38 (1977) 687–692.
- [25] A.B. Lidiard, Phys. Rev. 94 (1954) 29–37.
- [26] P.W. Atkins, "Chemia Fizyczna", Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 2001.
- [27] R.J. Friauf, J. Phys. 38 (1977) 1077–1088.
- [28] N. Hainovsky, J. Maier, Phys. Rev. B. 51 (1995) 15789–15797.
- [29] T. Kurosawa, J. Phys. Soc. Japan. 12 (1957) 338–346.
- [30] F. Zimmer, P. Ballone, J. Maier, M. Parrinello, J. Chem. Phys. 112 (2000) 6416–6423.
- [31] N. Hainovsky, J. Maier, Radiat. Eff. Defects Solids. 137 (1995) 267–271.
- [32] J. Maier, W. Münch, Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie. 626 (2000) 264–269.
- [33] R.D. Shannon, Acta Cryst. 751 (1976) 751–767.
- [34] J.C. Boivin, G. Mairesse, Chem. Mater. 10 (1998) 2870–2888.
- [35] S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*. 52 (1992) 23–32.
- [36] H. Inaba, H. Tagawa, Solid State Ionics. 83 (1996) 1–16.
- [37] J.A. Kilner, R.J. Brook, Solid State Ionics. 6 (1982) 237–252.
- [38] V. V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Vecher, J. Solid State Electrochem. 3 (1999) 61–81.
- [39] A.M. Azad, S. Larose, S.A. Akbar, J. Mater. Sci. 29 (1994) 4135–4151.
- [40] H.L. Tuller, A.S. Nowick, J. Electrochem. Soc. Solid-State Sci. Technol. 122 (1975) 255–259.
- [41] G. Mairesse, *Fast Ion Transp. Solids*. (1993) 271–290.
- [42] H.A. Harwig, A.G. Gerards, J. Solid State Chem. 26 (1978) 265–274.
- [43] H.A. Harwig, A.G. Gerards, *Thermochim. Acta.* 28 (1979) 121–131.
- [44] G. Malmros, Acta Chem. Scand. 24 (1970) 384–396.
- [45] R. Mansfield, Proc. Phys. Soc. B. (1949) 476–483.
- [46] C.N.R. Rao, G. V. Subba Rao, S. Ramdas, J. Phys. Chem. 45 (1965) 672–675.
- [47] M. Drache, P. Roussel, J.P. Wignacourt, Chem. Rev. 107 (2007) 80-96.
- [48] K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas, H. Loye, Chem. Mater. 8 (1996) 642–649.
- [49] N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 1801–1826.
- [50] R.K. Datta, J.P. Meehan, Zeitschrift Fur Choorgenische Und Allg. Chemie. 383 (1971) 328–337.
- [51] T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara, J. Appl. Electrochem. 5 (1975) 197–202.
- [52] T. Takahashi, H. Iwahara, T. Arao, J. Appl. Electrochem. 5 (1975) 187–195.
- [53] M.J. Verkerk, A.J. Burggraaf, J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol. 128

(1981) 75–82.

- [54] M.J. Verkerk, G.M.H. Van de Velde, A.J. Burggraaf, *J. Phys. Chem. Solids*. 43 (1982) 1129–1136.
- [55] P.D. Battle, C.R.A. Catlow, L.M. Moroney, J. Solid State Chem. 67 (1987) 42–50.
- [56] P.D. Battle, C.R. a. Catlow, J.W. Heap, L.M. Moroney, *J. Solid State Chem.* 63 (1986)
 8–15.
- [57] N. Jiang, E.D. Wachsman, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3057–3064.
- [58] B. Yun, C. Lee, I. Jeong, K.T. Lee, *Chem. Mater.* 29 (2017) 10289–10293.
- [59] K. Shitara, T. Moriasa, A. Sumitani, A. Seko, H. Hayashi, Y. Koyama, R. Huang, D. Han, H. Moriwake, I. Tanaka, *Chem. Mater.* 29 (2017) 3763–3768.
- [60] A. Borowska-Centkowska, M. Leszczynska, W. Wrobel, M. Malys, S. Hull, F. Krok, I. Abrahams, *Solid State Ionics*. 345 (2020) 1–8.
- [61] A. Watanabe, Solid State Ionics. 40/41 (1990) 889–892.
- [62] A. Watanabe, M. Drache, J.P. Wignacourt, P. Conflant, J.C. Boivin, *Solid State Ionics*.67 (1993) 25–28.
- [63] L.G. Sillen, B. Aurivillius, Zeitschrift Für Krist. Cryst. Mater. (1939) 483–495.
- [64] J.C. Boivin, D.J. Thomas, Solid State Ionics. 3/4 (1981) 457–462.
- [65] D. Mercurio, M. El Farissi, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, P. Conflant, G. Roult, J. Solid State Chem. 80 (1989) 133–143.
- [66] J.C. Boivin, D. Thomas, Solid State Ionics. 5 (1981) 523–526.
- [67] D. Mercurio, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, P. Conflant, J.C. Boivin, T. Vogt, J. Solid State Chem. 112 (1994) 1–8.
- [68] A. Ahi, A. Mellergård, S.G. Eriksson, Solid State Ionics. 177 (2006) 289–297.
- [69] M. Drache, S. Obbade, J.P. Wignacourt, P. Conflant, J. Solid State Chem. 142 (1999) 349–359.
- [70] G.C. Kostogloudis, C. Ftikos, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 1711–1715.
- [71] M. Drache, J.P. Wignacourt, P. Conflant, J. Solid State Chem. 149 (2000) 341–348.
- [72] T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai, J. Appl. Electrochem. 2 (1972) 97–104.
- [73] M. Drache, J.P. Wignacourt, P. Conflant, J. Solid State Chem. 151 (2000) 281–285.
- [74] S. Obbade, M. Drache, P. Conflant, E. Suard, J. Solid State Chem. 162 (2001) 10–19.
- [75] M. Drache, M. Huve, P. Roussel, P. Conflant, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 113–124.
- [76] A.G. Jolley, R. Jayathilake, E.D. Wachsman, *Ionics (Kiel)*. 25 (2019) 3531–3536.
- [77] W. Balcerowiak, SAT-5. (2008).
- [78] M. Brown, "Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 1. Principles and

Practice", Elsevier, Amsterdam, 1998.

- [79] H. Stoeker, "*Nowoczesne kompedium fizyki*", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010.
- [80] J. Chojnacki, "Krystalografia Chemiczna i Fizyczna", Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1961.
- [81] G.E. Bacon, "X-ray and Neutron Diffraction", Pergamon Press Ltd, Oxford, 1966.
- [82] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65–71.
- [83] H.M. Rietveld, Acta Cryst. 22 (1967) 151–152.
- [84] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, L. Alamos, Los Alamos Natl. Lab. Rep. (1987).
- [85] K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276.
- [86] J.R. Dygas, P. Kurek, M.W. Breiter, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 1545–1550.
- [87] V.C. Wagner, Zeitschrift Fur Elektrochemie. 60 (1956) 4–7.
- [88] V.P. Gorelov, Elektrokhimiya. 24 (1988) 1380–1381.
- [89] E. Capoen, M.C. Steil, G. Nowogrocki, M. Malys, C. Pirovano, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, J.C. Boivin, G. Mairesse, R.N. Vannier, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 483–488.
- [90] M. Malys, J.R. Dygas, M. Holdynski, A. Borowska-Centkowska, W. Wrobel, M. Marzantowicz, *Solid State Ionics*. 225 (2012) 493–497.
- [91] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright, Siam J. Optim. 9 (1998) 112–147.
- [92] S. Brandt, "Analiza Danych. Metody Statystyczne i Obliczeniowe", 2nd ed., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
- [93] S. Obbade, M. Huve, E. Suard, M. Drache, P. Conflant, J. Solid State Chem. 168 (2002) 91–99.
- [94] A. Gutierrez-Llorente, H. Joress, A. Woll, M.E. Holtz, M.J. Ward, M.C. Sullivan, D.A. Muller, J.D. Brock, *Apl Mater.* 3 (2015) 1–6.
- [95] M. Leszczynska, A. Borowska-Centkowska, M. Malys, J.R. Dygas, F. Krok, W. Wrobel,
 I. Abrahams, *Solid State Ionics*. 269 (2015) 37–43.
- [96] I. Abrahams, X. Liu, S. Hull, S.T. Norberg, F. Krok, A. Kozanecka-Szmigiel, M.S. Islam, S.J. Stokes, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4435–4445.
- [97] A. Arabaci, O. Serin, J. Mater. Eng. Perform. 24 (2015) 2730–2737.
- [98] C. Ahamer, A.K. Optiz, G.M. Rupp, J. Fleig, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) 790–803.
- [99] K. Funke, Prog. Solid St. Chem. 22 (1993) 111–195.
- [100] S. Havriliak, S. Negami, J. Polym. Sci. C. 14 (1966) 99-117.
- [101] K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 9 (1941) 341-351.

- [102] M. Hołdyński, "Struktura krystaliczna i przewodnictwo elektryczne tlenków bizmutowoniobowych domieszkowanych itrem", Politechnika Warszawska, 2010.
- [103] J.R. Dygas, M. Malys, F. Krok, W. Wrobel, A. Kozanecka, I. Abrahams, Solid State Ionics. 176 (2005) 2085–2093.
- [104] B. Roling, C. Martiny, K. Funke, J. Non. Cryst. Solids. 249 (1999) 201–209.
- [105] J.R. Dygas, Solid State Ionics. 176 (2005) 2065–2078.
- [106] B. Roling, C. Martiny, S. Bruckner, Phys. Rev. B. 63 (2001) 1-9.
- [107] T. Paul, A. Ghosh, J. Appl. Phys. 123 (2018) 1–7.
- [108] X. Qi, Y.S. Lin, C.T. Holt, S.L. Swartz, J. Mater. Sci. 38 (2003) 1073–1079.
- [109] F. Zimmer, P. Ballone, J. Maier, M. Parrinello, Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chem. Chem. Phys. 101 (1997) 1333–1338.
- [110] N.H. March, M.P. Tosi, J. Phys. Chem. Solids. 46 (1985) 757-760.

Spis rysunków

Rysunek 2.1. Schemat podstawowych mechanizmów przeskoków atomów w krysztale:
a) lukowy, b) międzywęzłowy bezpośredni i c) międzywęzłowy pośredni7
Rysunek 2.2. Przykładowy diagram Brouwera dla związku MO. Na podstawie [4]14
Rysunek 2.3. Schematyczny wykres Arrheniusa przewodności. Na podstawie [8]16
Rysunek 2.4. Wykres Arrheniusa przewodności wybranych przewodników jonowych.
Dane AgCl i AgBr uzyskano z [9], AgI z [10], a PbF ₂ z [11]18
Rysunek 2.5. Wykres Arrheniusa przewodności jonowej AgCl i AgBr. 1 – wyniki
eksperymentalne, 2 – policzone z poprawką LDH, 3 – ekstrapolacja bez poprawki [9] 21
Rysunek 2.6. Wykresy Arrheniusa przewodności jonowej. Kółkiem zaznaczono dane
eksperymentalne, linią ciągłą wynik dopasowania z wykorzystaniem modelu cube-root wraz z
ekstrapolacją [29]
Rysunek 2.7. Schematycznie przedstawione a) ewolucja entalpii swobodnej z rosnącą
temperaturą oraz b) uzyskany na tej podstawie wykres Arrheniusa koncentracji defektów
punktowych [29]
Rysunek 2.8. Schemat struktury fluorytu związku AO2. Kationy A zostały zaznaczone
czerwoną kulą, aniony O niebieską25
Rysunek 2.9. Zbiorczy wykres energii aktywacji i przewodności w temperaturze 182 °C
układu CeO ₂ -Y ₂ O ₃ [37]26
Rysunek 2.10. Wykres Arrheniusa przewodności jonowej wybranych kryształów
jonowych, cechujących się wysoką przewodnością jonów tlenu [37]27
Rysunek 2.11. Przewodność jonowa związków układu podwójnego Bi2O3-Y2O3 przy
różnej zawartości domieszki w temperaturach 500 - 800 °C [53]30
Rysunek 2.12. a) Minimalna zawartość tlenku metali ziem rzadkich niezbędnej do
ustabilizowania fazy typu $\delta\mbox{-}Bi_2O_3$ i b) przewodności tych związków z zawartością tlenków
metali równą x _{min} w funkcji promienia jonowego [54]31
Rysunek 2.13. Wykres Arrheniusa przewodności związku (Bi2O3)0.75(Y2O3)0.25 [35].31
Rysunek 2.14. Wykres przewodności w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w
temperaturach 500 °C i 650 °C związku Bi _{0.75} Y _{0.25} O _{1.5} [58]
Rysunek 2.15. Zależność temperatur przemiany fazowej od promienia jonowego
kationu RE ³⁺ dla związku (Bi ₂ O ₃) _{0.775} (RE ₂ O ₃) _{0.225} [63]

Rysunek 2.19. Wykres Arrheniusa przewodności związku (Bi₂O₃)_{1-x}(Pr₂O₃)_x [71]....38

Rysunek 2.21. Zależności a) energii aktywacji, b) przewodności w temperaturze 400 °C oraz c) stałych sieci a i c od promienia jonowego domieszki związku Bi_{0.775}Ln_{0.225}O_{1.5} [70]. 40

Rysunek 4.4. Mapy Fouriera przedstawiające przekroje a) płaszczyzny bizmutowej i b) bloku fluorytowego (oznaczonego jako F) oraz przestrzeni van der Waalsa (oznaczonej jako

Rysunek 4.5. Obliczony uśredniony promień jonowy kationów w położeniu Bi/RE(1).

Rysunek 4.8. Obsadzenie położenia tlenowego O(2) w związkach Bi1-xRExO1.5 76

termograwimetryczną (czerwony), zebrany dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}......103

Rysunek 6.3. a) Zbiorczy dyfraktogram rentgenowski zebrany w zmiennej temperaturze i b) dwa dyfraktogramy neutronowe w temperaturze 25 °C i 800 °C związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}.

Rysunek 6.9. Mapy Fouriera przedstawiające przekroje a) płaszczyzny bizmutowej i b) bloku fluorytowego (oznaczonego jako F) oraz przestrzeni van der Waalsa (oznaczonej jako G), wykonane dla związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5} na podstawie pomiarów wykonanych w temperaturze 800 °C. Przekroje są analogiczne do tych przedstawionych na rysunku 4.4... 115

Rysunek 6.11. Ewolucja termiczna obsadzenia położenia O(4) badanych związków.

Rysunek 6.14. Wykres przewodności Arrheniusa zawierający dane eksperymentalne, a także linię dopasowania do danych eksperymentalnych uzyskanych dla związku Bi_{0.75}Pr_{0.25}O_{1.5}. Na wykresie przedstawiono również aproksymację składowych wzdłuż- i międzypłaszczyznowej oraz różnicę pomiędzy dopasowaniem a danymi eksperymentalnymi. 126

Rysunek 6.16. Wykres Arrheniusa koncentracji defektów puntkowych. Koncentrację obliczono na podstawie uzyskanych parametrów modelowania dla związków Bi_{1-x}RE_xO_{1.5}.

Rysunek 7.4. Objętość komórki elementarnej zmierzona w trakcie chłodzenia dl
związku Bi _{0.75} Pr _{0.25} O _{1.5}
Rysunek 7.5. Pomiar ubytku masy w różnych atmosferach wykonany dla związk
Bi _{0.75} Pr _{0.25} O _{1.5}

Spis tabel

Tabela 2.1. Defekty w niestechiometrycznych tlenkach metali14
Tabela 3.1. Elementy układu zastępczego, ich oznaczenie i wartości impedancji 56
Tabela 3.2. Przykładowe schematy układów zastępczych wraz z figurami Nyquista,
które im odpowiadają
Tabela 4.1. Parametry modelu struktury związku Bi0.75Pr0.25O1.5
Tabela 4.2. Parametry modelu struktury z "rozszczepionymi" położeniami tlenowymi
O(2) i O(3) uzyskane dla związku Bi _{0.750} Pr _{0.250} O _{1.5} 69
Tabela 4.3. Wybrane wartości długości wiązań uzyskane dla związku Bi _{0.750} Pr _{0.250} O _{1.5} .
Tabela 4.4. Wybrane wartości długości wiązań Bi/RE(1)-O(1) i kątów Bi/RE(1)-O(1)-
Bi(2) uzyskane dla związków Bi _{1-x} RE _x O _{1.5}
Tabela 5.1. Zestawienie uzyskanych parametrów dopasowania modelem obwodu
zastępczego dla związku Bi _{0.800} Pr _{0.200} O _{1.5} w temperaturze 242 °C
Tabela 5.2. Zestawienie uzyskanych wartości energii aktywacji oraz koncentracji
mobilnych nośników ładunku
Tabela 5.3. Zestawienie wartości stałych dielektrycznych oraz zasięgu nie-losowego
przeskoku jonu
Tabela 6.1. Parametry dopasowania modelu fazy β_1 metodą analizy Rietvelda związku
Bi _{0.750} Pr _{0.250} O _{1.5} . Model tej fazy zawiera dodatkowe położenie tlenowe O(4)
Tabela 6.2. Wybrane długości wiązań i kontaktów uzyskane dla związku
Bi _{0.750} Pr _{0.250} O _{1.5} w temperaturze 800 °C
Tabela 6.3. Wartości stałych wykorzystywanych w procedurze modelowania
przewodności125

Lista publikacji, wystąpień i wyjazdów zagranicznych

Publikacje

- 1. J. Jamroz, M. Malys, F. Krok, J. Maier, A. Kyriacou, S.J. Ahmed, I. Abrahams, W. Wrobel, Solid State Ionics. 348 (2020) 115284 *"The influence of defect structure changes at phase transition on electrical properties in the Bi*_{0.75}*Pr*_{0.25}*O*_{1.5} *oxide ion conductor*" (IF=3.107)
- 2. M. Puźniak, W. Gajewski, M. Żelechowski, **J. Jamroz**, A. Gertych, M. Zdrojek, R. Mroczyński. Microelectronic Engineering 228 (2020) 111332 *"Technology and optimization of hafnium oxynitride (HfO_xN_y) thin-films formed by pulsed-DC reactive magnetron sputtering for MIS devices*" (IF=2.305)
- J. Ignaczak, Y. Naumovich, K. Górnicka, J. Jamroz, W. Wróbel, J. Karczewski, M. Chen, P. Jasiński, S. Molin. Journal of the European Ceramic Society 40, Issue 15 (2020) 5920-5929. "Preparation and characterisation of iron substituted Mn_{1.7}Cu_{1.3-x}Fe_xO₄ spinel oxides (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5)". (IF=4.495)

Konferencje naukowe

2021

"Ionic conductivity mechanism in Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} system"
 J. Jamroz, W. Wrobel, M. Malys, I. Abrahams, F. Krok
 14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Rogaska Slatina,
 Słowenia, 06-09.07.2021
 Wystąpienie ustne

2019

"Modelling of ionic conductivity of the Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} system using the cube-root model"
 J. Jamroz, W. Wrobel, M. Malys, I. Abrahams, F. Krok
 22nd International Conference on Solid State Ionics, Pjongczang, Korea Południowa, 15-21.06.2019
 <u>Poster</u>

2018

"Thermodynamical and electrochemical stability of Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} System"
 J. Jamroz, W. Wrobel, M. Malys, I. Abrahams, F. Krok
 XV Sympozjum Przewodniki Szybkich Jonów, Gdańsk, Polska, 26-29.09.2018
 <u>Poster</u>

2. "Phase transition in Bi_{1-x}Pr_xO_{1.5} compounds"
J. Jamroz, W. Wrobel, M. Malys, I. Abrahams, F. Krok
13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Mińsk, Białoruś, 03-07.07.2018
Wystąpienie ustne

3. "Ceria based high entropy oxides"

J. Jamroz, W. Wrobel, M. Leszczynska-Redek, M. Malys, I. Abrahams, F, Krok 13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Mińsk, Białoruś, 03-07.07.2018 Poster

Wyjazdy zagraniczne

 2018 Wizyta badawcza, Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Niemcy, 1 tydzień, prace nad modyfikacją modelu "*cube-root*"
 2018 Wizyta badawcza, Ośrodek ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, Wielka Brytania, 1 tydzień, badania metodą dyfrakcji neutronami

Załączniki

Temperatura	25 °C (Faza β ₂)	25 °C (Faza β ₂
		"rozczepiona")
Wzór chemiczny	$Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5}$	$Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5}$
Masa molowa (g mol ⁻¹)	219.36	219.36
Grupa symetrii	Romboedryczna	Romboedryczna
Grupa przestrzenna	<i>R</i> -3 <i>m</i>	<i>R</i> -3 <i>m</i>
Wymiary stałych sieci (Å)	<i>a</i> = 3.9996 (3)	<i>a</i> = 3.9996 (3)
	c = 27.600 (2)	c = 27.600 (2)
Objętość (Å ³)	382.367 (7)	382.367 (7)
gęstość(g cm ⁻³)	8.572	8.572
Opis próbki	Żółtawy proszek	Żółtawy proszek
Współczynniki dopasowań	Neutron (back-scattering)	Neutron (back-scattering)
	R_{wp} = 0.0354, R_p = 0.0616	R_{wp} =0.0330, R_p =0.0600
	Neutron (low-angle)	Neutron (low-angle)
	R_{wp} = 0.0540, R_p = 0.0431	$R_{wp}=0.0527, R_p=0.0421$
	X-ray	X-ray
	R_{wp} = 0.0912, R_p = 0.0684	R _{wp} =0.0911, R _p =0.0682
	Totals	Totals
	R_{wp} = 0.0386, R_p = 0.0678	R_{wp} =0.0364, R_p =0.0676
	$\chi^2 = 17.53$	χ ² =15.62

Tabela Z.1. Parametry dopasowania metodą Rietvelda związku Bi0.800Pr0.200O1.5.

Temperatura	25 °C (Faza β ₂)	25 °C (Faza β ₂
		"rozczepiona")
Wzór chemiczny	Bi _{0.750} Pr _{0.250} O _{1.5}	Bi _{0.750} Pr _{0.250} O _{1.5}
Masa molowa (g mol ⁻¹)	215.96	215.96
Grupa symetrii	Romboedryczna	Romboedryczna
Grupa przestrzenna	<i>R</i> -3 <i>m</i>	<i>R</i> -3 <i>m</i>
Wymiary stałych sieci (Å)	a = 4.0042(1)	a = 4.0042(1)
	c = 27.5030(9)	<i>c</i> = 27.5028 (9)
Objętość (Å ³)	381.90(3)	381.89 (3)
gęstość(g cm ⁻³)	8.451	8.451
Opis próbki	Żółtawy proszek	Żółtawy proszek
Współczynniki dopasowań	Neutron (back-scattering)	Neutron (back-scattering)
	R_{wp} =0.0365 , R_p =0.0597	R_{wp} =0.0332, R_p =0.0562
	Neutron (low-angle)	Neutron (low-angle)
	R_{wp} =0.0555 , R_p =0.044	R_{wp} =0.0530, R_p =0.0415
	X-ray	X-ray
	R_{wp} =0.0924 , R_p =0.0686	R_{wp} =0.0924, R_p =0.0686
	Totals	Totals
	R_{wp} =0.0404 , R_p =0.0682	R _{wp} =0.0375, R _p =0.0686
	$\chi^2 = 12.64$	$\chi^2 = 10.88$

Tabela Z.2. Parametry dopasowania metodą Rietvelda związku Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}.

Temperatura	25 °C (Faza β_2)	25 °C (Faza β ₂)
Wzór chemiczny	Bi _{0.775} Pr _{0.225} O _{1.5}	Bi _{0.725} Pr _{0.275} O _{1.5}
Masa molowa (g mol ⁻¹)	217.66	214.26
Grupa symetrii	Romboedryczna	Romboedryczna
Grupa przestrzenna	<i>R</i> -3 <i>m</i>	<i>R</i> -3 <i>m</i>
Wymiary stałych sieci (Å)	<i>a</i> = 4.0008 (1)	a = 4.00512(7)
	<i>c</i> = 27.5468 (7)	<i>c</i> = 27.4866 (6)
Objętość (Å ³)	381.87 (2)	381.84 (2)
gęstość(g cm ⁻³)	8.518	8.386
Opis próbki	Żółtawy proszek	Żółtawy proszek
Współczynniki dopasowań	X-ray	X-ray
	R _{wp} =0.0836, R _p =0.0639	R_{wp} =0.0874, R_p =0.0649
	χ ² =2.885	χ ² =2.926

Tabela Z.3. Parametry dopasowania metodą Rietvelda związków Bi_{0.775}Pr_{0.225}O_{1.5} i Bi_{0.725}Pr_{0.275}O_{1.5}.

Tabela Z.4. Parametry dopasowania metodą Rietvelda związków Bi_{0.700}Pr_{0.300}O_{1.5} i Bi_{0.675}Pr_{0.325}O_{1.5}.

25 °C (Faza β_2)	25 °C (Faza β ₂)
Bi _{0.700} Pr _{0.300} O _{1.5}	Bi _{0.675} Pr _{0.325} O _{1.5}
212.56	210.86
Romboedryczna	Romboedryczna
<i>R</i> -3 <i>m</i>	<i>R</i> -3 <i>m</i>
a = 4.00522 (7)	a = 4.0040 (5)
<i>c</i> = 27.4556 (5)	c = 27.4441 (5)
381.43 (2)	381.05 (1)
8.328	8.270
Żółtawy proszek	Żółtawy proszek
X-ray	X-ray
R_{wp} =0.0844 , R_p =0.0635	$R_{wp}=0.0719, R_p=0.0564$
χ ² =3.234	χ ² =2.564
	25 °C (Faza β_2) Bi _{0.700} Pr _{0.300} O _{1.5} 212.56 Romboedryczna <i>R</i> -3 <i>m</i> <i>a</i> = 4.00522 (7) <i>c</i> = 27.4556 (5) 381.43 (2) 8.328 Żółtawy proszek X-ray R _{wp} =0.0844, R _p =0.0635 χ^2 =3.234

Temperatura	25 °C (Faza β ₂)	25 °C (Faza β ₂)
Wzór chemiczny	Bi _{0.800} Nd _{0.200} O _{1.5}	Bi _{0.725} Nd _{0.275} O _{1.5}
Masa molowa (g mol ⁻¹)	220.03	215.18
Grupa symetrii	Romboedryczna	Romboedryczna
Grupa przestrzenna	<i>R</i> -3 <i>m</i>	<i>R</i> -3 <i>m</i>
Wymiary stałych sieci (Å)	a = 3.99084 (4)	a = 3.99149(3)
	c = 27.5005 (4)	c = 27.4184(2)
Objętość (Å ³)	379.31 (1)	378.31 (1)
gęstość(g cm ⁻³)	8.669	8.500
Opis próbki	Żółtawy proszek	Żółtawy proszek
Współczynniki dopasowań	X-ray	X-ray
	R_{wp} =0.0567, R_p =0.0403	R_{wp} =0.0519, R_p =0.0375
	$\chi^2 = 14.19$	$\chi^2 = 11.84$

Tabela Z.5. Parametry dopasowania metodą Rietvelda związków Bi_{0.800}Nd_{0.200}O_{1.5} i Bi_{0.725}Nd_{0.275}O_{1.5}.

Tabela Z.6. Parametry dopasowania metodą Rietvelda związków Bi_{0.665}Nd_{0.335}O_{1.5}.

Temperatura	25 °C (Faza β ₂)
Wzór chemiczny	Bi _{0.665} Nd _{0.335} O _{1.5}
Masa molowa (g mol ⁻¹)	211.40
Grupa symetrii	Romboedryczna
Grupa przestrzenna	<i>R</i> -3 <i>m</i>
Wymiary stałych sieci (Å)	a = 3.98614 (5)
	c = 27.3712 (4)
Objętość (Å ³)	376.64 (1)
gęstość(g cm ⁻³)	8.388
Opis próbki	Żółtawy proszek
Współczynniki dopasowań	X-ray
	$R_{wp}=0.0585$, $R_p=0.0422$
	$\chi^2 = 16.93$



Rysunek Z.1. Dopasowane profile dyfrakcyjne rentgenowskie, neutronowe rozpraszania wstecznego i neutronowe nisko kątowe związku Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5}. Na dyfraktogramach przedstawiono wyniki pomiarowe ("+"), obliczone (linia ciągła), a także różnice (poniżej). Położenia refleksów wskazano znacznikami.





Rysunek Z.2. Dopasowane profile dyfrakcyjne rentgenowskie związków Bi_{0.775}Pr_{0.225}O_{1.5}, Bi_{0.725}Pr_{0.275}O_{1.5}, Bi_{0.700}Pr_{0.300}O_{1.5} i Bi_{0.675}Pr_{0.325}O_{1.5}. Na dyfraktogramach przedstawiono wyniki pomiarowe ("+"), obliczone (linia ciągła), a także różnice (poniżej). Położenia refleksów wskazano znacznikami.



Rysunek Z.3. Dopasowane profile dyfrakcyjne rentgenowskie i neutronowe nisko kątowe związku Bi_{0.800}Nd_{0.200}O_{1.5}. Na dyfraktogramach przedstawiono wyniki pomiarowe ("+"), obliczone (linia ciągła), a także różnice (poniżej). Położenia refleksów wskazano znacznikami.



Rysunek Z.4. Dopasowane profile dyfrakcyjne rentgenowskie i neutronowe nisko kątowe związku Bio.725Ndo.275O1.5. Na dyfraktogramach przedstawiono wyniki pomiarowe ("+"), obliczone (linia ciągła), a także różnice (poniżej). Położenia refleksów wskazano znacznikami.





Rysunek Z.5. Dopasowane profile dyfrakcyjne rentgenowskie i neutronowe nisko kątowe związku Bi0.665Nd0.335O1.5. Na dyfraktogramach przedstawiono wyniki pomiarowe ("+"), obliczone (linia ciągła), a także różnice (poniżej). Położenia refleksów wskazano znacznikami.

Tabela Z.7. Parametry dopasowania metodą Rietvelda związków Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5} i Bi_{0.750}Pr_{0.250}O_{1.5}.

Temperatura	800 °C (Faza β1)	800 °C (Faza β ₁)
Wzór chemiczny	$Bi_{0.800}Pr_{0.200}O_{1.5}$	Bi _{0.750} Pr _{0.250} O _{1.5}
Masa molowa (g mol ⁻¹)	219.36	215.96
Grupa symetrii	Romboedryczna	Romboedryczna
Grupa przestrzenna	<i>R</i> -3 <i>m</i>	<i>R</i> -3 <i>m</i>
Wymiary stałych sieci (Å)	<i>a</i> = 4.06044 (9)	<i>a</i> = 4.06453 (4)
	c = 27.9995 (6)	c = 27.8559 (3)
Objętość (Å ³)	399.79 (2)	398.54 (1)
gęstość(g cm ⁻³)	8.2	8.098
Opis próbki	Żółtawy proszek	Żółtawy proszek
Współczynniki dopasowań	Neutron (back-scattering)	Neutron (back-scattering)
	R_{wp} =0.0066 , R_p =0.0144	R_{wp} =0.0088, R_p =0.0217
	Neutron (low-angle)	Neutron (low-angle)
	R_{wp} =0.0190 , R_p =0.0155	R_{wp} =0.024, R_p =0.0214
	X-ray	X-ray
	$R_{wp}=0.1126$, $R_p=0.0811$	$R_{wp}=0.086, R_p=0.0664$
	Totals	Totals
	R_{wp} =0.0112 , R_p =0.0711	R _{wp} =0.0162, R _p =0.0639
	χ ² =4.065	$\chi^2 = 1.875$







Rysunek Z.6. Zbiorcze dyfraktogramy rentgenowskie zebrany w zmiennej temperaturze związków układu Bi-Pr-O i Bi-Nd-O.







Rysunek Z.7. Wykresy Arrheniusa przewodności uzyskane dla związków układu Bi-Pr-O i Bi-Nd-O. Wyniki zebrano przy dwóch przemiennych cyklach grzania i chłodzenia.



Rysunek Z.8. Wykresy Arrheniusa przewodności (czarny kwadrat), częstotliwości przeskoku jonów (czerwone kółko) i częstotliwości relaksacji (niebieskie kółko) uzyskane dla związków Bi0.750Pr0.250O1.5 i Bi0.675Pr0.325O1.5.






Rysunek Z.9. Wykres przewodności Arrheniusa zawierający dane eksperymentalne, a także linię dopasowania do danych eksperymentalnych uzyskanych dla związków układu Bi-Pr-O i Bi-Nd-O. Na wykresie przedstawiono również aproksymację składowych wzdłuż- i między-płaszczyznowej oraz różnicę pomiędzy dopasowaniem a danymi eksperymentalnymi.

Tabela Z.8. Zestawienie wartości błędów średniokwadratowych (MSE) oraz parametrów przewodności uzyskanych w ramach procedury dopasowania danych przewodności związków								
układu Bi-Pr-O i Bi-Nd-O.								

	$\mathbf{RE} = \mathbf{Pr}$						$\mathbf{RE} = \mathbf{Nd}$	
Bi _{1-x}	0.200	0.225	0.250	0.275	0.300	0.325	0.275	0.335
RE <i>x</i> O 1.5								
$H_{\rm m1} [{\rm eV}]$	0.8647(1)	0.8797(1)	0.9043(1)	0.9084(1)	0.9048(1)	0.8751(1)	0.9175(2)	0.8798(2)
σ_0 [S K	259.5(3)	288.8(4)	373.2(5)	378.1(5)	398.6(5)	307.9(3)	358.0(5)	220.7(3)
cm ² C ⁻¹]								
$H_{\rm f}[{\rm eV}]$	1.6514(4)	1.5293(4)	1.5055(5)	1.6039(5)	1.7346(6)	1.8236(5)	1.2787(4)	1.9323(6)
$\Delta S_{\rm f0}/{ m k}$	7.881(5)	6.186(5)	5.781(5)	6.823(5)	8.363(6)	9.519(6)	2.678(4)	10.44(1)
<i>J</i> [eV]	1.737(1)	1.763(1)	1.775(1)	1.780(1)	1.773(1)	1.768(1)	1.845(1)	1.787(1)
$H_{\rm m2} [{\rm eV}]$	0.4490(2)	0.3998(2)	0.4807(2)	0.5317(3)	0.4341(2)	0.5917(2)	0.7361(3)	0.6744(3)
μ ₀ [S K	68.8(1)	37.7(1)	103.1(1)	156.1(1)	38.6(1)	184.8(1)	1476(1)	304.0(1)
cm ² C ⁻¹]								
MSE	6.02	6.86	8.03	6.72	6.63	5.69	8.08	7.24
(*10 ⁻⁵)								