

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DZIEDZINA NAUKI ŚCISŁE I PRZYRODNICZE

DYSCYPLINA NAUKI FIZYCZNE

Rozprawa doktorska

Mgr inż. Aleksandra Dzięgielewska

Struktura krystaliczna i przewodnictwo elektryczne poczwórnie
domieszkowanego BIMEVOXu (ME = Mg, Cu, Ni, Zn)

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

Promotor pomocniczy
dr inż. Marcin Małys

WARSZAWA 2023

*Składam serdeczne podziękowania promotorom mojej pracy doktorskiej **dr. hab. inż. Wojciechowi Wróblowi, prof. uczelni** oraz **dr. inż. Marcinowi Małysowi** za opiekę naukową, wsparcie i poświęcony czas podczas realizacji niniejszej rozprawy.*

*Podziękowania składam również **prof. dr. hab. Franciszkowi Krokowi** za okazane wielkie wsparcie, życzliwość i poprowadzenie mnie na początku drogi badawczej.*

*Dziękuję **dr. Isaac'owi Abrahams'owi** za opiekę naukową i pomoc w przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcji neutronów w ośrodku ISIS Facility RAL. W tym miejscu dziękuję również **dr. Yajun'owi Yue** za poświęcony czas podczas pomiarów oraz za późniejszą owocną współpracę.*

*Dziękuję **dr. Edmund'owi Welter'owi** oraz **dr Morgane'ie Desmau** za pomoc w zdalnym przeprowadzeniu pomiarów absorpcyjnych w ośrodku DESY w Hamburgu w czasie ogólnoswiatowego lock down'u.*

*Dziękuję **dr. Alexey'owi Maximenko** za pomoc przy przeprowadzeniu badań absorpcyjnych w ośrodku SOLARIS w Krakowie.*

*Dziękuję **dr inż. Marzenie Leszczyńskiej-Redek** za wprowadzenie mnie w tajniki metody RMC, pomoc przy analizie otrzymanych wyników oraz za serdeczność okazywaną na co dzień.*

*Dziękuję również **dr. inż. Janowi Jamrozowi** za wszelką pomoc zarówno w laboratorium, jak i po za nim.*

*Najserdeczniejsze podziękowania kieruję do mojego **męża Przemka**, dr. inż. fizyki, nie tylko za nieocenioną pomoc przy przeprowadzeniu badań absorpcyjnych i ich analizie, ale przede wszystkim za codzienne wsparcie i troskę o naszą rodzinę.*

*Na koniec przesyłam podziękowania **córeczce Antosi** za cierpliwość, wyrozumiałość i dziecięcą ciekawość świata.*

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było poznanie relacji pomiędzy przewodnictwem elektrycznym, a strukturą krystaliczną poczwórnie domieszkowanego BIMEVOX-u (oznaczonego również jako „HE-BIMEVOX”). Wprowadzenie wieloskładnikowego (wysokoentropowego) domieszkowania było umotywowane zwiększeniem nieporządku w podsieci kationowej, dzięki czemu można by spodziewać się wysokiego przewodnictwa jonowego. Otrzymano związki o wzorze $\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2-\delta}$, których strukturę krystaliczną zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej, dyfrakcji neutronów oraz metodą absorpcji promieniowania rentgenowskiego. Przewodnictwo elektryczne zostało scharakteryzowane metodą spektroskopii impedancyjnej oraz zmodyfikowaną metodą pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego z zewnętrznym źródłem napięciowym. Właściwości strukturalne i elektryczne badano zarówno w funkcji składu (parametru x) jak i w funkcji temperatury. Większość otrzymanych wyników porównano z właściwościami BIMEVOX-ów domieszkowanych pojedynczą domieszką (Mg, Cu, Ni lub Zn).

Charakterystyczną cechą BIMEVOX-ów jest ich warstwowa struktura typu Aurivilliusa, która występuje w temperaturze pokojowej w różnych odmianach polimorficznych w zależności od parametru x . Mechanizm przewodnictwa w BIMEVOX-ach polega na przemieszczaniu się luk tlenowych w warstwie „wanadowej”, które częściowo występują w BIMEVOX-ach naturalnie, a częściowo są wprowadzane poprzez domieszkowanie. Najwyższą przewodność jonową obserwuje się dla BIMEVOX-ów w tetragonalnej fazie γ , która występuje dla wszystkich badanych BIMEVOX-ów w temperaturze powyżej 500 °C. Dla BIMEVOX-ów o $x \geq 0.10$ w niskich temperaturach obserwowana jest faza γ' ściśle powiązana z fazą γ , która wyróżnia się uporządkowaniem w podsieci anionowej w stosunku do wysokotemperaturowej nieuporządkowanej fazy γ . Wpływa to na obniżenie przewodności i zwiększenie energii aktywacji przewodnictwa. Wprowadzenie poczwórnego domieszkowania HE-BIMEVOX-ów miało na celu zwiększenie nieporządku w podsieci kationowej, co mogłoby się przełożyć na większy nieporządek w podsieci anionowej.

Analiza lokalnej struktury HE-BIMEVOX-u sugeruje, że zachodzi niewielka deformacja warstwy „wanadowej” w porównaniu do klasycznych BIMEVOX-ów. Ponadto HE-BIMEVOX-y charakteryzują się stosunkowo wysoką przewodnością całkowitą, choć nie udało się jednak znacząco zwiększyć tego parametru. W pracy przeprowadzono w szczególności pomiary liczb przenoszenia. Po rozseparowaniu składowych przewodności

całkowitej stwierdzono, że HE-BIMEVOX wykazuje dominujący jonowy charakter przewodnictwa z niewielkim udziałem składowej elektronowej wzrastającym nieznacznie w wysokich temperaturach.

Wybrane składy HE-BIMEVOX-u zostały poddane badaniom stabilnościowym w trakcie długoterminowego wygrzewania w temperaturze 450 °C. Potwierdziły one, że związki te wyróżniają się zwiększoną stabilnością w porównaniu do innych BIMEVOX-ów.

Słowa kluczowe:

Przewodniki jonów tlenu, związki wysokoentropowe, związki wieloskładnikowe, dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia impedancyjna

Abstract

The purpose of this study was to explore the relationship between electrical conductivity and the crystalline structure of quadruple-doped BIMEVOX (also marked as “HE-BIMEVOX”). The introduction of multicomponent (high entropy) doping was to increase cation sublattice disorder and thus to improve ionic conductivity. Compounds of general formula $\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2-\delta}$, were obtained. Crystal structure was studied by X-ray diffraction, neutron diffraction and X-ray absorption methods. Electrical conductivity was characterized by impedance spectroscopy and by a modified EMF method with an external voltage source. Structural and electrical properties were studied both as a function of composition (parameter x) and as a function of temperature. Results obtained were compared with the properties of single-doped BIMEVOX-es (Mg, Cu, Ni, Zn).

BIMEVOX-es exhibit characteristic layered Aurivillius-type structure, which occurs at room temperature in various polymorphic forms, depending on the x parameter. The conductivity mechanism in BIMEVOX-es involves the displacement of oxygen vacancy in “vanadium” layer. Oxygen vacancies partly occur naturally in BIMEVOX-es or can be introduced by doping. The highest ionic conductivity is observed for BIMEVOX-es in the tetragonal γ phase, which occurs at temperatures above 500 °C for all BIMEVOX-es studied. For BIMEVOX-es with $x \geq 0.10$ at low temperatures, a γ' phase is observed with ordering in the oxide ion sublattice. This affects conductivity decrease and the increase of the activation energy. The introduction of quadruple doping of HE-BIMEVOX was intended to increase cation sublattice disorder, which could then result in the higher disorder in anionic sublattice and consequently in the higher ionic conductivity.

The HE-BIMEVOX-es structure analysis suggests that only minor deformation of the “vanadium” layer occurs, compared to classical BIMEVOX-es. Moreover, HE-BIMEVOX-es have relatively high total conductivity, but it has failed to increase this parameter significantly. In particular, the transference numbers were determined in this work. After separating the components of total conductivity, it was found that HE-BIMEVOX demonstrates dominant ionic conductivity with a small share of electronic conductivity, increasing slightly with the temperature.

The chosen HE-BIMEVOX-es compounds have been subjected to stability tests in long-term annealing at 450 °C. The results confirmed that these compounds were distinguished by their increased stability compared to ordinary BIMEVOX-es.

Key words:

Oxide ion conductors, high-entropy materials, multicomponent materials, X-ray diffraction, impedance spectroscopy

Spis treści

1.	Wprowadzenie – układ pracy	11
2.	Przewodniki jonów tlenu.....	15
2.1.	Przewodniki jonów tlenu	15
2.2.	Tlenek bizmutu Bi_2O_3	19
2.3.	Tlenek bizmutowo-wanadowy $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	21
2.4.	BIMEVOX-y	26
2.5.	Wysokoentropowe tlenki metali	33
2.6.	Wysokoentropowe BIMEVOX-y	38
2.7.	Cel pracy	39
3.	Opis metod badawczych.....	41
3.1.	Badania termiczne i strukturalne	41
3.1.1.	Różnicowa analiza termiczna	41
3.1.2.	Dyfrakcja rentgenowska i dyfrakcja neutronów	42
3.1.3.	Metoda Rietvelda	44
3.1.4.	Metoda Reverse Monte Carlo	45
3.1.5.	Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego	46
3.2.	Badania elektryczne.....	47
3.2.1.	Spektroskopia impedancyjna.....	47
3.2.2.	Analiza widm impedancyjnych.....	49
3.2.3.	Jonowe liczby przenoszenia	51
4.	Technologia przygotowania próbek i badanie procesu syntezy	54
4.1.	Technologia przygotowania próbek	54
4.2.	Parametry syntezy.....	55
4.3.	Parametry spiekania.....	57
5.	Struktura krystaliczna HE-BIMEVOX-ów	59

5.1.	Struktura krystaliczna w temperaturze pokojowej	59
5.1.1.	Zmiany parametrów komórki elementarnej w funkcji składu HE-BIMEVOX-u	64
5.1.2.	Zakres stabilności wysoko przewodzącej fazy γ	67
5.1.3.	Porównanie HE-BIMEVOX z BIMEVOX-ami składowymi	68
5.2.	Zmiany strukturalne w funkcji temperatury	69
5.2.1.	Zmiany strukturalne w funkcji temperatury dla HE-BIMEVOX.05.....	69
5.2.2.	Zmiany strukturalne w funkcji temperatury dla HE-BIMEVOX.07.....	72
5.2.3.	Zmiany strukturalne w funkcji temperatury dla HE-BIMEVOX.13.....	75
5.3.	Przejście strukturalne porządek – nieporządek (γ' – γ)	78
6.	Lokalna struktura BIMEVOX-ów	88
6.1.	XANES	88
6.2.	EXAFS.....	92
6.3.	RMC	96
6.4.	Podsumowanie analizy lokalnej struktury	99
7.	Właściwości elektryczne HE-BIMEVOX-ów	101
7.1.	Przewodność całkowita HE-BIMEVOX-ów	101
7.1.1.	Przewodnictwo całkowite HE-BIMEVOX-ów w funkcji składu	105
7.1.2.	Przewodność elektryczna HE-BIMEVOX-ów – porównanie z innymi BIMEVOX-ami	107
7.2.	Liczby przenoszenia	110
7.2.1.	Liczby przenoszenia – porównanie z innymi BIMEVOX-ami	114
7.3.	Badanie stabilności przewodności HE-BIMEVOX-u	115
7.3.1.	Porównanie stabilności przewodności BIMEVOX-ów.....	118
7.4.	Badania relaksacji dielektrycznej HE-BIMEVOX-u	122
8.	Podsumowanie	131
9.	Bibliografia.....	136
	Lista publikacji, wystąpień i wyjazdów badawczych	144

	Spis rysunków	146
	Spis tabel	153
10.	Załączniki	155

1. Wprowadzenie – układ pracy

Temat ekologicznych źródeł energii staje się w ostatnich latach coraz bardziej istotny. Narasta świadomość konieczności korzystania z alternatywnych źródeł energii i uniezależnienia się od paliw kopalnych. Korzystanie z ogniw fotowoltaicznych jest osiągalne już nie tylko dla dużych przedsiębiorstw, ale nawet dla małych gospodarstw domowych, a elektrownie wiatrowe wpisują się trwale w krajobraz kraju. Rozwija się także technologia ogniw paliwowych, które zaczęły zdobywać popularność dzięki zeroemisyjnym samochodom wodorowym, czyli pojazdom z silnikiem elektrycznym zasilanym wodorowym ogniwem paliwowym.

Można wyróżnić kilka rodzajów ogniw paliwowych: alkaliczne ogniwa paliwowe, ogniwa paliwowe z membraną do wymiany protonów, ze stopionym węglanem, z kwasem fosforowym lub ze stałym tlenkiem [1, 2, 3]. Podział wynika z rodzaju użytego elektrolitu, ale ogólna zasada ich działania jest podobna. Każde ogniwo paliwowe składa się z trzech podstawowych elementów: anody, katody i elektrolitu. W przypadku ogniwa paliwowego ze stałym tlenkiem jako elektrolitem (SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell*) w pobliżu katody tlen zawarty w powietrzu ulega dysocjacji, a powstałe jony O^{2-} przemieszczają się przez elektrolit w kierunku anody (pod wpływem gradientu ciśnienia parcjalnego tlenu). Od strony anody doprowadzone zostaje paliwo w postaci np. cząsteczkowego wodoru H_2 , który w postaci jonu H^+ łączy się z jonem O^{2-} w wyniku czego powstaje cząsteczka wody H_2O . Pomiędzy anodą i katodą powstaje różnica potencjałów. Podstawowym wymaganiem dla materiału stosowanego jako elektrolit w SOFC-ach jest to, aby był przewodnikiem jonów tlenu. Przewodniki jonów tlenu znajdują zastosowanie również w innych urządzeniach elektrochemicznych, takich jak np. pompy tlenowe czy czujniki ciśnienia parcjalnego tlenu.

Obecnie najczęściej stosowanym elektrolitem stałym w tych urządzeniach jest tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ – *Yttria Stabilized Zirconia*). Związek ten jednak wykazuje odpowiednio wysoką przewodność jonową w wysokich temperaturach (około 1000 °C). Praca ogniwa w wysokich temperaturach stwarza wiele problemów natury technicznej, dlatego prowadzone są intensywne badania mające na celu otrzymanie materiału wykazującego wysoką przewodność jonów tlenu w niższych temperaturach, poniżej 700 °C [4]. W tym kontekście duże zainteresowanie wzbudza tlenek bizmutu Bi_2O_3 . Tlenek ten posiada wysoką wartość przewodności jonów tlenu (rzędu 1.0 S/cm – rekordową wśród wszystkich w stanie stałym) w temperaturach powyżej 730 °C (faza δ - Bi_2O_3) [5]. Poniżej tej temperatury związek ten występuje w fazach o niższej symetrii, czemu towarzyszy silny spadek

przewodności. Wysokotemperaturową fazę δ - Bi_2O_3 można stabilizować do niższych temperatur poprzez częściowe zastępowanie kationów bizmutu kationami innych metali. Między innymi podjęto próbę stabilizacji tej fazy poprzez domieszkowanie tlenku bizmutu tlenkiem wanadu, a w wyniku otrzymano związek $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Takie domieszkowanie nie spowodowało ustabilizowania fazy typu δ - Bi_2O_3 , jednak wykazano, że związek $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ w swojej wysokotemperaturowej fazie (faza γ) posiada wysoką przewodność jonów tlenu ($0.1 - 1.0 \text{ S/cm}$ w temperaturze około 700°C) [6]. $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ posiada warstwową strukturę typu Auriviliusa [7, 8] składającą się z warstwy „bizmutowej” [Bi_2O_2] ułożonej na przemian z warstwą „perowskitową” (tutaj „wanadową”), w której występują stechiometrycznie naturalne luki tlenowe [$\text{VO}_{3.5}\square_{0.5}$]. Warstwa „wanadowa” ma budowę spłaszczonych oktaedrów połączonych ze sobą wierzchołkami podstaw, podobnie jak w strukturze perowskitu (tak jak np. w Bi_2WO_6). To właśnie duża koncentracja luk tlenowych w warstwie wanadowej, które przeważnie ułożone są w pozycjach równikowych warstwy, decyduje o wysokiej przewodności jonów tlenu w wysokotemperaturowej fazie γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Wprowadzenie kolejnych domieszek do struktury $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ w miejsce atomów wanadu pozwala, w niektórych przypadkach, ustabilizować tę wysoko przewodzącą fazę do temperatury pokojowej. W wyniku takiego domieszkowania związku $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ otrzymuje się nową rodzinę przewodników jonów tlenu, BIMEVOX-y (**BI**smuth **ME**tal **V**anadium **O**Xide) [9]. W ogólności, otrzymane BIMEVOX-y charakteryzują się wysoką przewodnością bliską 0.1 S/cm w temperaturze 600°C . Badania pokazały, że w uzyskaniu wysokiej przewodności kluczowym jest uzyskanie nieporządku w podsieci tlenowej w warstwie „wanadowej” [10].

W niniejszej pracy podjęto próbę zwiększenia przewodności BIMEVOX-u poprzez wprowadzenie nieporządku nie tylko w podsieci anionowej, ale również w podsieci kationowej warstwy „wanadowej” (zwiększając entropię), dzięki zastosowaniu wieloskładnikowego domieszkowania macierzystego związku $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ na wzór wysokoentropowych tlenków [11]. Celem pracy było otrzymanie monofazowych związków o wzorze ogólnym $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{O}_{5.5-3x/2}$ zwanych dalej HE-BIMEVOX-y (*High-Entropy* BIMEVOX-y)¹ oraz określenie ich podstawowych właściwości strukturalnych i elektrycznych. Wyznaczenie parametrów komórki elementarnej otrzymanych związków w funkcji składu i w funkcji temperatury pozwoliło znaleźć korelację z badanymi wcześniej BIMEVOX-ami otrzymanymi

¹ Dla lepszej czytelności w pracy zastosowano skróconą formę odnoszącą się do badanego związku $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{O}_{5.5-3x/2}$ zapisywaną jako HE-BIMEVOX.x. Parametr x określa procentową wartość podstawienia atomów wanadu atomami metali, nazywane również domieszkowaniem (a metale - domieszkami).

przez domieszkowanie pojedynczymi metalami (Mg, Cu, Ni lub Zn) zwanych dalej klasycznymi BIMEVOX-ami², a badania lokalnego otoczenia wanadu pozwoliło na poznanie struktury defektowej BIMEVOX-ów. Wyznaczenie wartości przewodności elektrycznej i energii aktywacji przewodnictwa oraz dodatkowe badania liczb przenoszenia pozwoliły na określenie charakteru przewodnictwa i wyznaczenie wartości przewodności jonowej i elektronowej. Ważne było również określenie stabilności przewodności elektrycznej w funkcji długoczasowego wygrzewania HE-BIMEVOX-ów oraz ich klasycznych odpowiedników w wysokich temperaturach. Dodatkowo, poprzez dopasowanie modelu elektrycznego obwodu zastępczego, którego widmo impedancyjne odwzorowuje widmo otrzymane eksperymentalnie, można wyznaczyć przewodność ziaren i obszarów międzyziarnowych oraz obliczyć efektywną koncentrację nośników.

Niniejsza rozprawa doktorska składa się z dziesięciu rozdziałów, z których pierwszy jest wprowadzeniem. W rozdziale 2 dokonano przeglądu literaturowego dotyczącego przewodników jonów tlenu opartych na tlenku bizmutu. Przedstawiono zjawisko przewodnictwa jonowego, jego mechanizmy oraz przykłady związków charakteryzujących się przewodnictwem jonów tlenu. Opisano właściwości tlenku bizmutu Bi_2O_3 oraz powstałego na skutek domieszkowania tlenkiem wanadu związku $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Dokonano przeglądu dotychczasowej wiedzy na temat rodziny związków BIMEVOX-ów i opisano motywację badania poczwórnie domieszkowanego BIMEVOX-u.

W rozdziale 3 przedstawiono wykorzystane w niniejszej pracy metody pomiarowe. Podstawowe właściwości strukturalne określono na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej (XRD – *X-Ray Diffraction*), a dodatkowo dla wybranych próbek wykonano również dyfrakcje neutronów (ND – *Neutron Diffraction*) oraz pomiary absorpcji promieniowania rentgenowskiego (XAFS – *X-Ray Absorption Fine Structure*). Właściwości elektryczne badano metodą spektroskopii impedancyjnej (IS – *Impedance Spectroscopy*) i zmodyfikowaną metodą pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego z zewnętrznym źródłem napięciowym, a dla wybranych próbek dokonano dokładnej analizy widm impedancyjnych pod kątem relaksacji dielektrycznej.

W rozdziale 4 opisano technologie otrzymywania próbek badanych materiałów i badanie procesu syntezy związków.

² Jako klasyczne BIMEVOX-y określane będą BIMEVOX-y z pojedynczą domieszką. Określenie to pojawiające się podczas porównywania właściwości HE-BIMEVOX-ów z innymi BIMEVOX-ami odnosić się będzie do BIMGVOX-u, BINIVOX-u, BICUVOX-u oraz BIZNVOX-u.

W rozdziale 5 skupiono się na analizie właściwości strukturalnych HE-BIMEVOX-ów, w tym określenie parametrów komórki elementarnej w funkcji składu i w funkcji temperatury. Dla związku HE-BIMEVOX.13 przedstawiono analizę otoczenia wanadu w temperaturze pokojowej i w 700 °C. Właściwości strukturalne zostały porównane z opublikowanymi wcześniej parametrami klasycznych BIMEVOX-ów.

W rozdziale 6 opisana została analiza wyników otrzymanych metodą XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) i EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) oraz wyników z symulacji RMC (*Reverse Monte Carlo*), na przykładzie próbki BIZNVOX.19. Wynika to z dostępności danych dla tej próbki oraz ich najlepszej jakości. Ogólne wnioski odnoszą się do kilku badanych BIMEVOX-ów, również do HE-BIMEVOX.

W rozdziale 7 przedstawiono wyniki badań właściwości elektrycznych otrzymanych materiałów. Badania przewodności całkowitej zostały przeprowadzone w funkcji temperatury oraz w funkcji czasu podczas wygrzewania próbek w temperaturze w 450 °C. Przedstawiono również wyniki badań liczb przenoszenia, które potwierdzają dominujące przewodnictwo jonowe badanych próbek. Analiza widm impedancyjnych polegająca na dopasowaniu modelu układu zastępczego pozwoliła na obliczenie efektywnej koncentracji nośników oraz odległość przemieszczania się nośnika jonowego. W rozdziale 7 przedstawione są porównania właściwości HE-BIMEVOX-ów z klasycznymi BIMEVOX-ami. Wyniki badań spektroskopii impedancyjnej zostały zaczerpnięte z publikacji [12, 13, 14, 15], natomiast pomiary stabilności czasowej przewodności i liczb przenoszenia próbek z pojedynczą domieszką zostały wykonane przez autora niniejszej pracy w celu porównania wyników z właściwościami HE-BIMEVOX-u.

W rozdziale 8 przedstawiono podsumowanie przeprowadzonych badań oraz komentarz na temat potrzeby dalszych badań. Rozdział 9 zawiera spis publikacji i innych źródeł bibliograficznych.

Na końcu pracy zamieszczono spis rysunków i tabel. Zamieszczono również informację na temat publikacji autora niniejszej pracy oraz spis wyjazdów badawczych. Rozdział 10 stanowi załącznik, w którym umieszczono część wyników uzyskanych w ramach pracy, a które nie znalazły się w głównej części pracy.

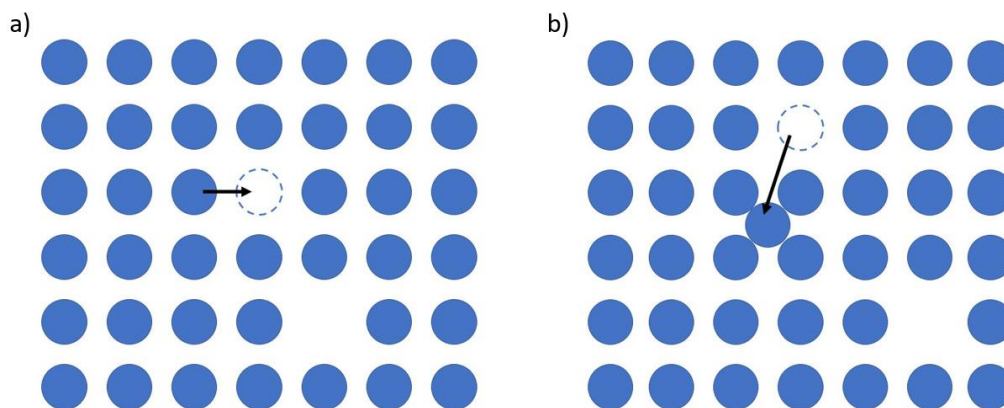
W całej pracy jako znak zmiennoprzecinkowy ułamków dziesiętnych stosowano kropkę. Na wykresach przedstawiających np. stałe sieci, przewodność elektryczną, energię aktywacji przewodnictwa i innych połączono punkty pomiarowe w celu zachowania czytelności wykresów.

2. Przewodniki jonów tlenu

2.1. Przewodniki jonów tlenu

W dobie kryzysu energetycznego wywołanego ekologicznymi problemami ocieplającego się klimatu poszukuje się nowych sposobów pozyskiwania, magazynowania i przetwarzania energii. W to zagadnienie mocno wpisują się współczesne badania nad przewodnikami jonowymi, choć zjawisko przewodnictwa jonowego znane jest już od XIX wieku [16]. W 1839 roku Michael Faraday odkrył przewodnictwo jonowe w kryształach fluorku ołowiu (PbF_2) i siarczku srebra (Ag_2S).

Przewodnictwo jonowe jest procesem, w którym przepływ prądu elektrycznego odbywa się poprzez ruch jonów w sieci krystalicznej. Ruch ten możliwy jest dzięki obecności defektów w postaci luk w położeniach węzłowych lub w postaci możliwych do obsadzenia położень międzywęzłowych. Dwa podstawowe defekty punktowe w sieci krystalicznej to defekt Schottky'ego i defekt Frenkla (Rys. 2.1) [17]. Pierwszy (Rys. 2.1 a) – defekt Schottky'ego) jest związany z przemieszczaniem się jonów między wolnymi położeniami w sieci krystalicznej. Można go nazwać mechanizmem lukowym z racji tego, że jony w sieci traktowane są jako identyczne i zamiast śledzić ruch konkretnego jonu łatwiej jest obserwować ruch luki. Drugi (Rys. 2.1 b) – defekt Frenkla) występuje, gdy możliwy jest przeskok jonu z położenia węzłowego do międzywęzłowego, tzn. mechanizm międzywęzłowy.



Rys. 2.1 Podstawowe defekty punktowe Schottky'ego (a) i Frenkla (b) oraz schemat mechanizmu lukowego (a) oraz międzywęzłowego (b).

Elektrolity stałe, inaczej przewodniki jonowe, są grupą ciał stałych, w których wiązania między atomami mają charakter jonowy i zawierają dużą koncentrację defektów punktowych. Zwykle, w kryształach o dobrym przewodnictwie jonowym, jeden rodzaj podsieci jest sztywny – tworzy szkielet, podczas gdy druga podsieć jest bardziej elastyczna i głównie to ona ma wkład do przewodnictwa jonowego. W ogólności, jonowa przewodność elektryczna σ zależy od

wartości ładunku elektrycznego nośnika q , koncentracji n oraz ruchliwości nośników ładunku μ :

$$\sigma = nq\mu. \quad (2.1)$$

Aby ułatwić ruch jonów, zarówno obsadzone jak i nieobsadzone położenia w sieci krystalicznej powinny być oddzielone niskimi barierami potencjału (poniżej 1 eV). Opis procesu dyfuzji wymaga rozważenia pojedynczego przeskoku jonu z jednego do drugiego położenia w strukturze krystalicznej. Relację między ruchliwością nośników a współczynnikiem dyfuzji własnej opisuje wzór Nernsta-Einsteina:

$$\mu = \frac{qD}{k_B T}, \quad (2.2)$$

gdzie D – współczynnik dyfuzji własnej, k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura.

Dyfuzja jest procesem aktywowanym termicznie, a współczynnik dyfuzji zależy od:

$$D = \frac{z}{6} f (1 - c) a^2 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right), \quad (2.3)$$

gdzie: z – liczba najbliższych sąsiadów;

f – współczynnik korelacji, przyjmujący określone wartości dla danych struktur krystalicznych;

c – względna koncentracja położzeń obsadzonych;

$(1 - c)$ – względna koncentracja położzeń nieobsadzonych;

a – odległość między sąsiednimi położeniami w sieci krystalicznej;

v_0 – charakterystyczna częstotliwość przeskoku jonów;

ΔG_m – energia swobodna migracji.

Energię swobodną migracji definiuje się jako:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m, \quad (2.4)$$

gdzie ΔH_m – entalpia migracji, ΔS_m – entropia migracji.

Ponieważ proces dyfuzji jest aktywowany termicznie, to przewodność jonową można zapisać wzorem:

$$\sigma = \frac{zNq^2}{6k_B T} f c (1 - c) a^2 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k_B T}\right), \quad (2.5)$$

który odpowiada empirycznemu równaniu Arrheniusa opisującemu temperaturową zależność przewodności jonowej:

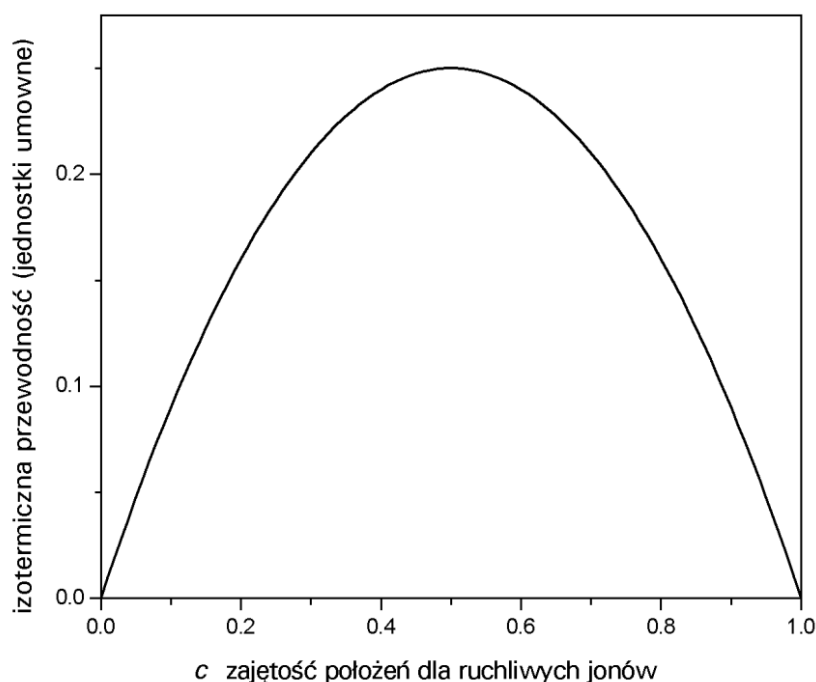
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.6)$$

gdzie: N – liczba dostępnych położzeń ruchliwych jonów, σ_0 – stała, $E_a = E_m + E_{as}$ – energia aktywacji przewodnictwa, która oprócz energii migracji E_m wolnych nośników zawiera także

energię tworzenia E_{as} ruchliwych nośników, czyli energii tworzenia defektów w sieci krystalicznej [18].

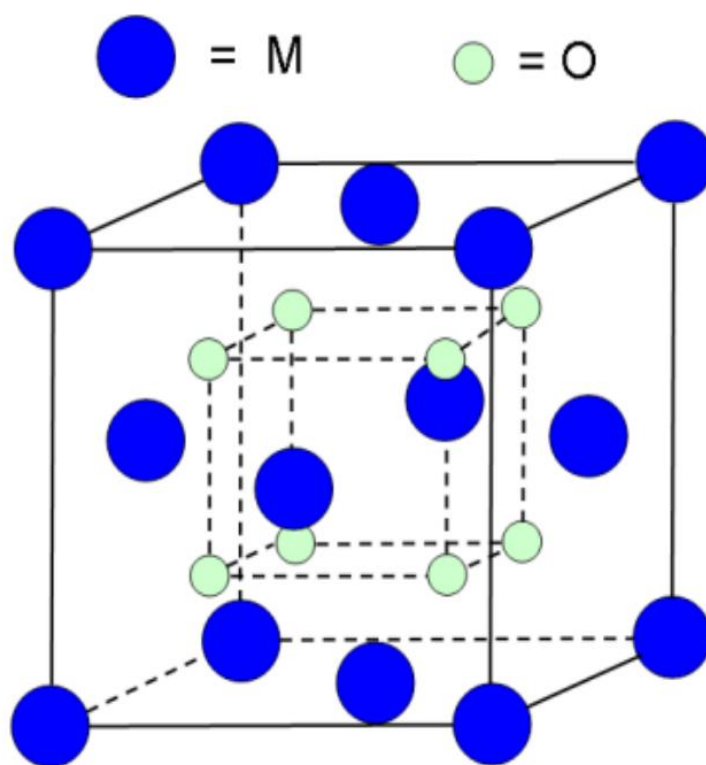
W przewodnikach jonów tlenu przewodnictwo związane jest z ruchem anionów tlenu o ładunku $q = -2e$. W zasadzie duży promień jonowy tlenu ($r_{O^{2-}} = 1.4 \text{ \AA}$ [19]) nie sprzyja przemieszczaniu się jonów w sieci krystalicznej, a dzięki znacznemu powinowactwu elektronowemu w większości tlenków tlen tworzy trwałe wiązania z kationami [5]. Jednakże, dzięki wprowadzeniu do sieci krystalicznej odpowiedniego zdefektowania, mobilność jonów tlenu może wzrosnąć. Istnieją przewodniki jonów tlenu, których przewodność jonowa osiąga wysoką wartość 1 S/cm [20].

Powstawanie defektów punktowych (luk tlenowych) w sieci krystalicznej jest procesem aktywowanym termicznie. Można wprowadzić dodatkowe defekty przez domieszkowanie, czyli zastępowanie części kationów macierzystego materiału kationami o niższej wartościowości. Wprowadzając więcej defektów do struktury krystalicznej można spodziewać się wyższych wartości przewodności. Jednak po przekroczeniu pewnego stopnia domieszkowania (wartości c), między domieszkami dochodzi do interakcji, co zmniejsza ich ruchliwość, a co z tym związane zmniejsza również wartość przewodności. Prezentuje to czynnik $c(1 - c)$ w równaniu (2.5), który osiąga teoretycznie maksymalną wartość dla $c = 0.5$ (Rys. 2.2). W praktyce przewodność jonowa jest najwyższa dla mniejszych niż 0.5 wartości czynnika c .



Rys. 2.2 Teoretyczna zależność izotermicznej przewodności od zajętości położeń dla ruchliwych jonów wg. wzoru (2.5) [18].

Kryształami jonowymi, w których zaobserwowano wysokie przewodnictwo jonów tlenu są związki o strukturze fluorytu (nazwa pochodzi od CaF_2 – fluorku wapnia). Struktura ta charakteryzuje się luźnym upakowaniem, a taka budowa sprzyja przemieszczaniu się stosunkowo dużych jonów tlenu między dozwolonymi położeniami w strukturze. W sieci krystalicznej kationy zajmują położenia w narożach i w środku powierzchni bocznych sześcianu, natomiast aniony umieszczone są w jego wnętrzu (Rys. 2.3). Przykładem kryształów o strukturze fluorytu są tlenki metali czterowartościowych MO_2 , np. ZrO_2 , CeO_2 . Związki te wykazują wysoką przewodność jedynie w bardzo wysokich temperaturach. Struktura MO_2 nominalnie nie posiada defektów – luk tlenowych – jednak można je wygenerować poprzez domieszkowanie, gdy kation M^{4+} zostanie częściowo zastąpiony kationem o niższej wartościowości.



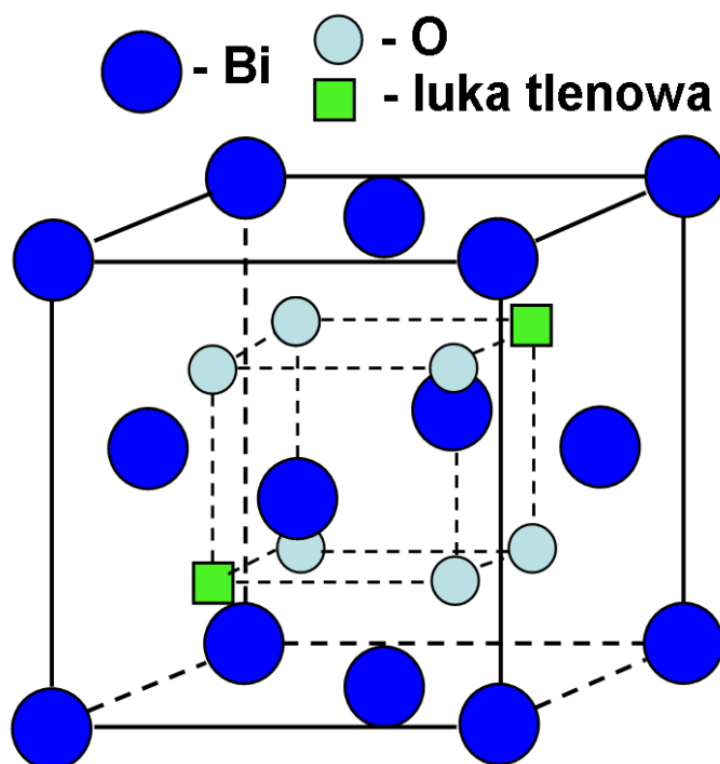
Rys. 2.3 Model komórki elementarnej struktury fluorytu MO_2 [21].

W ten sposób powstały całe rodziny związków opartych na tlenku cyrkonu i tlenku ceru z różnymi domieszkami. Sprzyjająca wysokiemu przewodnictwu jonowemu struktura fluorytu oraz wprowadzenie luk poprzez domieszkowanie sprawia, że tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ – *Yttria-Stabilized Zirconia*) czy tlenek ceru domieszkowany tlenkiem gadolinu (GDC – *Gadolinium-Doped Ceria*) są jednymi z najlepszych przewodników jonów tlenu [16, 22, 23]. Regularną strukturę fluorytu posiada też tlenek bizmutu

w wysokotemperaturowej fazie $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ze względu na stopień utlenienia bizmutu Bi^{3+} (zamiast metalu Me^{4+}) w strukturze $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ typu fluorytu naturalnie występują luki tlenowe.

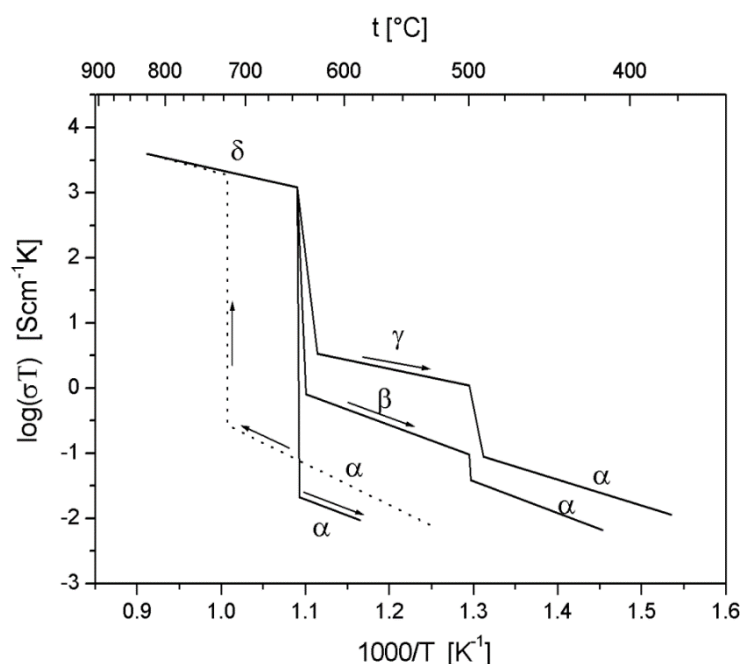
2.2. Tlenek bizmutu Bi_2O_3

Tlenek bizmutu (III) Bi_2O_3 w wysokiej temperaturze występuje w zdefektowanej strukturze fluorytu, w której dwa z ośmiu możliwych położeń tlenowych są nieobsadzone (Rys. 2.4). Jego przewodność jonowa została zbadana po raz pierwszy w 1972 roku przez T. Takahashi'ego, który odkrył, że Bi_2O_3 w temperaturze powyżej $730\text{ }^\circ\text{C}$ ma przewodność jonową bliską 1 S/cm , a energia aktywacji przewodnictwa wynosi w tym zakresie temperatur około 0.3 eV [24].



Rys. 2.4 Schemat struktury kubicznej tlenku bizmutu Bi_2O_3 z zaznaczonymi lukami tlenowymi [21].

Bi_2O_3 jest związkiem polimorficznym i posiada dwie stabilne termodynamicznie odmiany polimorficzne – wspomnianą wyżej fazę $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oraz niskotemperaturową fazę $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, przejście do której wiąże się ze skokowym obniżeniem przewodności. Poniżej temperatury $730\text{ }^\circ\text{C}$ w tlenku bizmutu (III) obserwowane są przejścia fazowe od stabilnej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bezpośrednio do stabilnej fazy $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ lub przez jedną z dwóch metastabilnych faz β i γ (Rys. 2.5).



Rys. 2.5 Wykres zależności przewodności od temperatury tlenku bizmutu Bi_2O_3 [20].

Poniżej krótko scharakteryzowano poszczególne struktury odmian polimorficznych Bi_2O_3 :

- $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – jednoskośna, stabilna faza występująca w temperaturze pokojowej, charakteryzująca się niską przewodnością elektryczną, dominuje przewodnictwo elektronowe [25, 26, 27].
- $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – tetragonalna, metastabilna faza występująca w temperaturach 500 – 650 °C. Przewodnictwo tej fazy ma charakter jonowy [25].
- $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – regularna, przestrzennie centrowana, metastabilna faza występująca w temperaturach 500 – 650 °C. Przewodnictwo tej fazy ma charakter mieszany jonowo – elektronowy [25].
- $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – regularna, o strukturze fluorytu, stabilna faza występująca w przedziale temperatur 730 – 824 °C (czyli do temperatury topnienia), charakteryzująca się wysoką przewodnością jonową. W porównaniu do fazy $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, obserwowany jest skok przewodności o kilka rzędów wielkości, a przewodnictwo ma charakter jonowy [28].

Wzór stechiometryczny fazy δ można zapisać jako $\text{BiO}_{1.5}\square_{0.5}$ ($\square$ – luka tlenowa). Promień jonowy bizmutu jest dość duży ($r_{\text{Bi}^{3+}(\text{VI})} = 1.03 \text{ \AA}$), co prowadzi do zwiększenia odległości między atomami – daje to więcej miejsca w sieci krystalicznej, co pozwala na większą ruchliwość jonów tlenu [29]. Na ruchliwość i wysoką przewodność $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ma wpływ specyficzna struktura elektronowa jonów Bi^{3+} , która charakteryzuje się obecnością wolnej pary elektronowej $6s^2$ (Bi^{3+} : $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$). Duża polaryzowalność orbitalu $6s^2$ kationów bizmutu sprzyja wystąpieniu wysokiej przewodności jonów tlenu. Wolna para elektronów

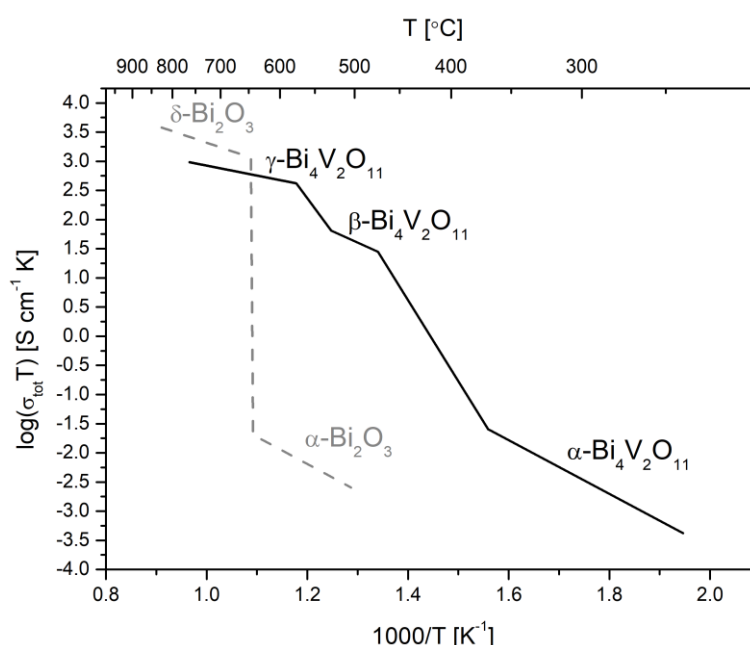
walencyjnych $6s^2$ nie uczestniczy w tworzeniu się wiązania chemicznego, a dodatkowo ułatwia przeskok anionów [30].

Podjmuje się różne próby ustabilizowania wysoko przewodzącej fazy δ - Bi_2O_3 do niższych temperatur poprzez domieszkowanie tlenku bizmutu (III) tlenkami innych metali. Powstało wiele rodzin związków opartych na tlenku bizmutu. Przykładem jest układ podwójny $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{RE}_2\text{O}_3$, gdzie trójwartościowy bizmut podstawiany jest trójwartościowym metalem ziem rzadkich (RE – *rare earth*) [31, 32, 33]. Innym przykładem jest domieszkowanie tlenku bizmutu metalem o innej wartościowości np. Nb^{5+} , V^{5+} , W^{6+} [6, 34, 35]. W wyniku domieszkowania nie zawsze udaje się stabilizować regularną strukturę typu fluorytu do temperatury pokojowej. W niższych temperaturach, często otrzymywane są domieszkowane związki o różnych strukturach, m.in. romboedrycznej, regularnej, tetragonalnej.

2.3. Tlenek bizmutowo-wanadowy $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

W zależności od rodzaju pierwiastka domieszkującego tlenek bizmutu (III) można otrzymać związki o innej strukturze niż struktura fluorytu, w której występuje Bi_2O_3 . Domieszkowanie tlenku bizmutu metalami o innej wartościowości, np. sześciowartościowymi wolframem W^{6+} czy molibdenem Mo^{6+} może prowadzić do powstania związku typu Aurivilliusa [6]. Związki typu Aurivilliusa wykazują warstwową budowę krystaliczną, która opisuje się schematycznie jako $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]$, gdzie m to liczba warstw o strukturze typu perowskitu [8]. W strukturze krystalicznej warstwa „bizmutowa” $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ jest ułożona na przemian z warstwą $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]$. Warstwa „bizmutowa” zbudowana jest z piramid o podstawie kwadratu połączonych krawędziami podstaw, gdzie jon bizmutu znajduje się w położeniu wierzchołkowym naprzemiennie nad i pod płaszczyzną tlenową. Jest to uwarunkowane dużą polaryzowalnością jonów bizmutu, która wynika ze struktury elektronowej (występowanie wolnej pary elektronowej $6s^2$). Druga warstwa, zwana „perowskitową”, składa się z połączonych wierzchołkami oktaedrów tlenowych z kationem metalu domieszki w środku. Na przykład, w związku Bi_2WO_6 , a także Bi_2MoO_6 jest to pojedyncza warstwa oktaedrów ($m = 1$) WO_3 (MoO_3). W tych oktaedrach nie ma samoistnych luk tlenowych, które są nośnikami ładunku. Aby wprowadzić luki tlenowe do struktury i jednocześnie zwiększyć liczbę ruchliwych nośników ładunku można domieszkować ten związek podstawiając za atom wolframu metal o niższej wartościowości, np. wanadem, czyli V^{5+} .

Z połączenia tlenków Bi_2O_3 i V_2O_5 w proporcji 2:1 powstaje stabilny związek $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, również o strukturze typu Aurivilliusa (Rys. 2.7). Pełna stechiometria jest praktycznie nieosiągalna, ponieważ związek redukuje się podczas podgrzewania [36]. W wyniku działania temperatury i/lub obniżenia ciśnienia parcjalego tlenu zachodzi redukcja wanadu z V^{5+} do V^{4+} , która jest odwracalna tylko do pewnego stopnia. Dlatego związek powinno się określać jako $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$, gdzie parametr δ określa stopień redukcji wanadu z V^{5+} do V^{4+} . Zainteresowanie $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ jest spowodowane wysokim przewodnictwem jonów tlenu w wysokotemperaturowej fazie tego związku, czyli fazie γ . Na wykresie typu Arrheniusa widoczne są skokowe zmiany przewodności i energii aktywacji związane z przejściami fazowymi związku $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (Rys. 2.6).

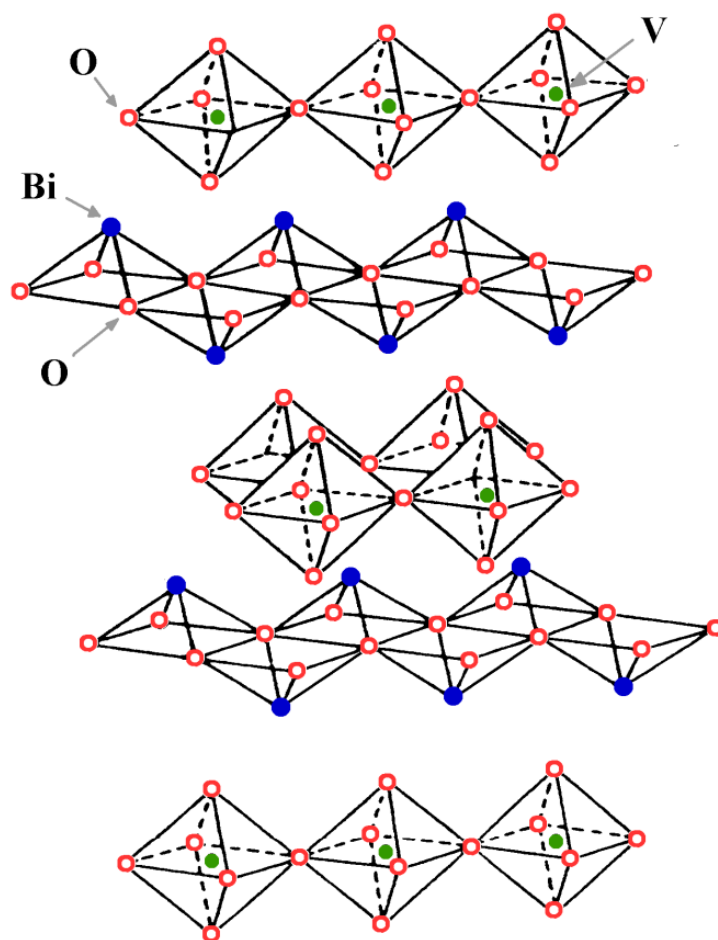


Rys. 2.6 Wykres zależności przewodności od temperatury $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Związek $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ występuje w trzech odmianach polimorficznych w zależności od temperatury:

- $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ – występująca w temperaturach powyżej 570 °C, wysoko przewodząca faza o strukturze tetragonalnej i grupie przestrzennej $I4/mmm$ ($\sigma_{600} = 0.58 \text{ S/cm}$, $E_a = 0.35 \text{ eV}$);
- $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ – występująca w średnich temperaturach (od 380 - 470 °C do 580 °C) faza ortorombowa o grupie przestrzennej $Amam$ ($\sigma_{500} = 0.076 \text{ S/cm}$, $E_a = 0.80 \text{ eV}$);
- $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ – występująca w niskich temperaturach (poniżej 380 - 470 °C) nisko przewodząca faza jednoskośna o grupie przestrzennej $C2/m$ ($\sigma_{300} = 0.005 \text{ mS/cm}$, $E_a = 0.92 \text{ eV}$).

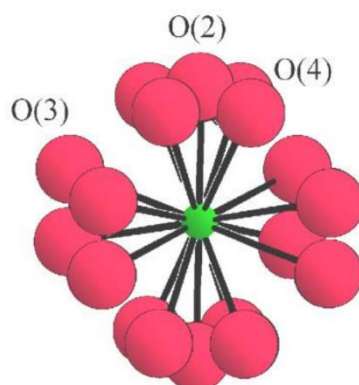
$\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ – jest to wysoko przewodząca faza o strukturze tetragonalnej i grupie przestrzennej $I4/mmm$ występująca w temperaturach powyżej 570 °C. Warstwa „wanadowa” składa się ze spłaszczonych oktaedrów tlenowych wokół atomów wanadu (Rys. 2.7). Spłaszczenie to (w kierunku c) jest związane z rozszczepionymi położeniami jonów tlenu – zdefektowana struktura zawiera luki tlenowe, a wanad występuje w różnych koordynacjach. Najczęściej występuje koordynacja sześciokrotna (oktaedryczna) i czterokrotna (tetraedryczna), jednak może pojawić się również koordynacja pięciokrotna. Warstwa „bizmutowa” składa się z piramid o podstawie kwadratu, których wierzchołki zajmuje bizmut (nad i pod płaszczyznę podstawy). Atomy tlenu obsadzone są w narożach podstawy kwadratu i ich położenia są dobrze określone. Wysoki stopień nieuporządkowania struktury w warstwie „wanadowej” w fazie $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ułatwia swobodne przemieszczanie się ruchliwych nośników ładunku, co przyczynia się do wysokiej przewodności jonowej i niskiej energii aktywacji.



Rys. 2.7 Idealna struktura $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, bez luk tlenowych [37].

W warstwie „bizmutowej” jony bizmutu otoczone są czterema piramidalnie ułożonymi jonami tlenu, z czterema krótkimi wiązaniami o długości około 2.3 Å, tzw. pozycja O(1). Ten typ asymetrycznej geometrii koordynacyjnej jest typowy dla kationu Bi^{3+} , który wykazuje

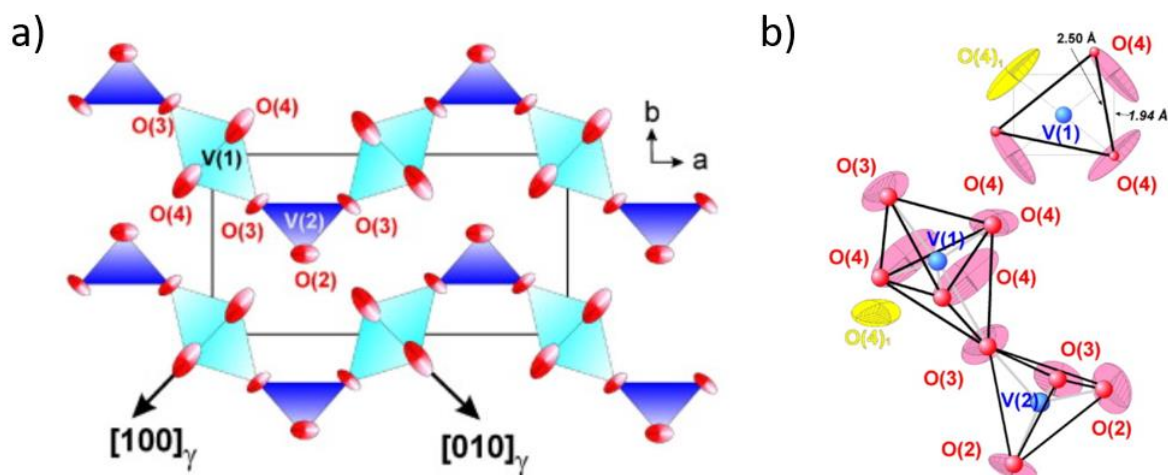
aktywność stechiometryczną wolnej pary Bi $6s^2$. Pary te są skierowane ku sobie poprzez warstwę „wanadową”.



Rys. 2.8 Wszystkie możliwe położenia jonów tlenu względem wanadu [14].

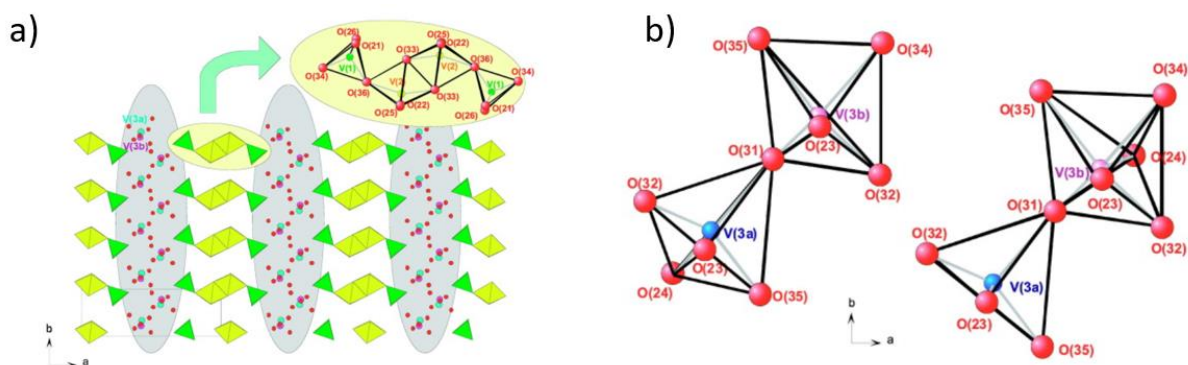
W warstwie „wanadowej” jony tlenu są rozmieszczone w trzech różnych położeniach (Rys. 2.8). Położenia O(2) i O(4) są nazywane wierzchołkowymi (apikalnymi) i są powiązane z pojedynczym kationem wanadu. Pozycja O(2) jest położona centralnie nad/pod kationem, natomiast pozycja O(4) jest jej czterokrotnym rozszczepieniem. Obie pozycje znajdują się na tyle blisko siebie, że ich obsadzenie wyklucza się wzajemnie. Dodatkowo, położenie O(4) wykazuje stosunkowo krótkie odległości do jonów bizmutu w warstwie „bizmutowej”, około 2.6 Å. Prowadzi to do silniejszego oddziaływania między warstwą „wanadową” i „bizmutową”. Pozycja O(3) zwana równikową jest związana z dwoma sąsiednimi jonami wanadu w warstwie „wanadowej”. Wokół jednego kationu można wyróżnić cztery rozdwojone pozycje O(3), z których możliwe obsadzenie ma tylko jedna z rozszczepionego położenia.

β -Bi₄V₂O₁₁ – jest to faza ortorombowa o grupie symetrii *Amam* występująca w średnich temperaturach (od 380 - 470 °C do 580 °C) [38]. Warstwa „wanadowa” składa się z łańcuchów typu „zig-zag” poliedrów wanadowych, w których skład wchodzi połączone ze sobą: tetraedr, trójkątna podwójna piramida i kolejny tetraedr (Rys. 2.9). Warstwa „bizmutowa” fazy β -Bi₄V₂O₁₁ składa się z symetrycznych piramid o podstawie kwadratów połączonych krawędziami podstaw. Położenia tlenowe są precyzyjnie określone, natomiast położenia bizmutu są rozszczepione, przez co obserwowana jest nadstruktura $a_\beta = 2a_m$ tej fazy. Atomy bizmutu reagują na zmiany w warstwie „wanadowej”, co potwierdza, że między atomami bizmutu i atomami tlenu z warstwy „wanadowej” występują silne wiązania. W tej fazie przeskoki jonów tlenu między poliedrami muszą pokonać wysoka barierę potencjału, więc energia aktywacji procesu dyfuzji jest wysoka (około 1 eV). Mimo to, w procesie przewodnictwa w fazie β -Bi₄V₂O₁₁ bierze udział znacznie więcej ruchliwych nośników ładunku niż w fazie α -Bi₄V₂O₁₁, stąd przewodność całkowita osiąga wyższe wartości.



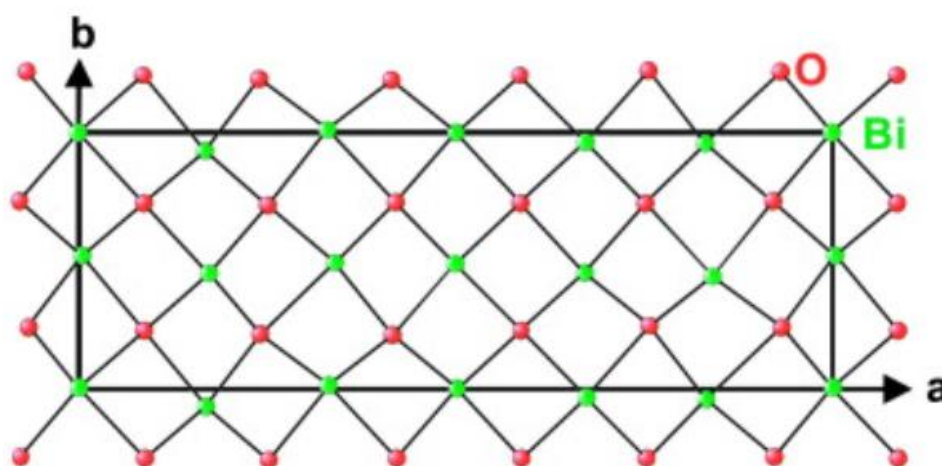
Rys. 2.9 Schemat warstwy wanadowej β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (a) oraz koordynacje atomów wanadu (b) [38].

α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ – jest to faza o symetrii jednoskośnej występująca w zakresie niskich temperatur. Charakterystyczne są zmiany w warstwie „wanadowej” (w porównaniu do γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$), w której występują zarówno tetraedry jak i trójkątne podwójne piramidy połączone krawędzią (Rys. 2.10). Kombinacja tych dwóch struktur tworzy szkielet warstwy „wanadowej” (zaznaczony na Rys. 2.10 żółtymi i zielonymi trójkątami). Oprócz tego niezależnie powstają układy wanad – tlen w koordynacjach cztero-, pięcio- i sześciokrotnych (powstają poliedry tlenowe wokół wanadu). W zależności od kierunku zmiany temperatury w innej temperaturze dochodzi do przejścia fazowego: podczas grzania przejście $\alpha \rightarrow \beta$ zachodzi w temperaturze 470 °C, natomiast podczas chłodzenia temperatura przejścia $\beta \rightarrow \alpha$ jest niższa i wynosi około 380 °C [39]. Różnica w temperaturze przejścia $\alpha \rightarrow \beta$ / $\beta \rightarrow \alpha$ wynika z tego, że podczas grzania dochodzi do rozerwania układów podwójnych (połączonych piramid) charakterystycznych dla fazy α . Natomiast podczas chłodzenia następuje proces tworzenia takich par, który jest wolniejszy.



Rys. 2.10 Schemat warstwy wanadowej α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (a) i koordynacje atomów wanadu (b) [40].

Warstwa bizmutowa w fazie α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ jest zaburzona, ponieważ jony bizmutu przesuwały się ze swoich położeń tak, aby dopasować się do zaburzeń wprowadzonych przez poliedry w warstwie wanadowej, jednak jony tlenu nadal rozłożone są równomiernie na planie kwadratu (Rys. 2.11). Jest to faza o niskiej przewodności, co można wytłumaczyć faktem, że swobodne nośniki w postaci luk tlenowych skoncentrowane są wokół poliedrów i tylko w otoczeniu tych atomów wanadu (a ich liczba jest ograniczona) możliwy jest ruch jonów tlenu. Wspomniana wcześniej struktura tworząca sztywny szkielet warstwy wanadowej (tetraedry połączone z trójkątnymi podwójnymi piramidami), nie bierze udziału w przewodnictwie.



Rys. 2.11 Model warstwy bizmutowej α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [40].

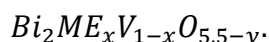
2.4. BIMEVOX-y

Domieszkowanie związku $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ma na celu stabilizowanie tetragonalnej fazy typu γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ i utrzymanie wysokiej przewodności również w średnich i niskich temperaturach. Wprowadzając do struktury $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ atomy metalu, które wbudowują się w miejsce wanadu, tworzy się nową rodzinę związków zwaną BIMEVOX-ami. Nazwa pochodzi od pierwszych liter atomów tworzących ten związek oparty na macierzystym związku $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$: **B**ismuth **M**etal **V**anadium **O**xide – BIMEVOX.

Nomenklatura BIMEVOX-ów

Skrót ME odnosi się do atomu metalu podstawiającego wanad i dla konkretnych przypadków w zapisie wstawia się symbol określający dany pierwiastek domieszki (np. ME = Cu, Mg, Zr, itd.). Biorąc za przykład jeden z pierwszych opisanych w literaturze

BIMEVOX-ów – BIMEVOX z miedzią jako atomem podstawiającym wanad – zapisuje się go jako BICUVOX [9]. W równie łatwy i czytelny sposób można przekazać informacje o poziomie domieszkowania, zapisując ile procent atomów wanadu zostało zastąpionych domieszką metalu: BIMEVOX.x, gdzie x to procentowy udział atomów wanadu zastąpionych metalem domieszki. Przykładowo, jeśli $x = 10\%$ atomów wanadu zastępują atomy miedzi to skrócony zapis wygląda następująco: BICUVOX.10. Pełny wzór chemiczny rodziny związków BIMEVOX ma postać:



W zależności od wartościowości atomu podstawiającego wanad zmieniać będzie się parametr y, który np. dla domieszek dwuwartościowych wynosi $y = 1.5 \cdot x$. W przypadku domieszkowania jednym metalem parametr x jest równoznaczny w procentowym udziale domieszki, natomiast w przypadku domieszkowania wieloskładnikowego, można spotkać inne definicje parametru x. Na potrzeby niniejszej pracy parametr x zawsze określa procent atomów wanadu zastąpionych innym metalem. Jeśli kilka domieszek zostanie dodanych w proporcji równomolowej, to żeby określić udział jednej domieszki należy parametr x podzielić przez liczbę domieszek, np. przy podwójnym domieszkowaniu przez dwa, przy poczwórnym przez cztery, itd.. Dla opisanego w publikacji [10] podwójnie domieszkowanego BIMEVOX-u z miedzią i niklem zapis jest następujący: $Bi_2Cu_{x/2}Ni_{x/2}V_{1-x}O_{5.5-y}$, co można w skróconej postaci zapisać jako BICUNIVOX.x, a dla $x = 0.10$ oznacza to $Bi_2Cu_{0.05}Ni_{0.05}V_{0.9}O_{5.35}$.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	



pierwiastki
zastępujące V



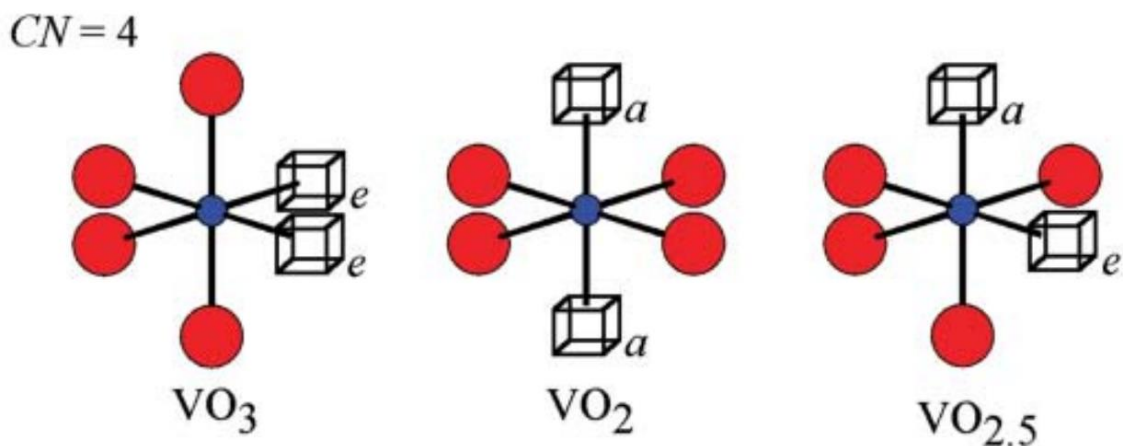
pierwiastki
zastępujące Bi i V

Rys. 2.12 Pierwiastki zastępujące wanad i bizmut w $Bi_4V_2O_{11}$ tworząc strukturę BIMEVOX-u [41].

Zakres występowania roztworów stałych BIMEVOX-ów

Występuje duża grupa pierwiastków, które podstawiając wanad w macierzystym związku $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ tworzą strukturę BIMEVOX-u (Rys. 2.12). Pod względem tworzenia odpowiedniej struktury krystalicznej, BIMEVOX wyróżnia się tym, że niezależnie od promienia jonowego domieszki zwykle udaje się uzyskać monofazowy związek.

W zależności od preferowanej koordynacji kationu domieszki można wyliczyć teoretyczny zakres występowania roztworu stałego BIMEVOX-u. Wprowadzone do struktury luki tlenowe mogą być rozmieszczone według modelu EV (*Equatorial Vacancy* – wszystkie wakansje tlenowe występują w pozycji równikowej) lub AV (*Apical Vacancy* – wszystkie wakansje występują w pozycji wierzchołkowej). Teoretyczne maksymalne stężenie luk tlenowych występuje, gdy wszystkie kationy wanadu są w minimalnej, czterokrotnej koordynacji. Jeśli domieszka preferuje koordynację 4-krotną to według modelu AV na jeden kation V/ME przypadają dwie luki tlenowe, natomiast według modelu EV tylko jedna luka tlenowa na jeden kation V/ME (luki są współdzielone przez sąsiednie kationy) (Rys. 2.13).



Rys. 2.13 Schemat możliwych położenia luk tlenowych (sześciiany) w otoczeniu 4-krotnym ($\text{CN} = 4$) wanadu. Atomy wanadu oznaczono kolorem granatowym, a tlenu czerwonym. Litera e oznacza pozycje równikową, litera a oznacza pozycje wierzchołkową luki tlenowej [42].

Przykładowo, jeśli wanad jest podstawiany metalem dwuwartościowym to efektywny ładunek wynosi -3 , co przy zachowaniu elektroobojętności powoduje utworzenie 1.5 wakansji w podsięci tlenowej. Jeśli domieszka ma preferowaną koordynację 4-krotną to według modelu EV, podstawienie dwóch kationów wanadu w otoczeniu 6-krotnym przez kation domieszki powoduje, że kolejny kation wanadu zmienia otoczenie z 6-krotnego (oktaedrycznego) na 4-krotne (tetraedryczne). Podczas gdy podstawienie dwóch kationów wanadu w otoczeniu 4-krotnym powoduje zmianę otoczenia trzech kolejnych kationów wanadu z oktaedrycznego na tetraedryczne. Sumarycznie, podstawienie jednego (o uśrednionym otoczeniu) wanadu

w strukturze powoduje średnio efektywny ładunek równy – 2, dlatego jeden na trzy atomu wanadu może być podstawiony metalem domieszki. Oznacza to, że górna granica domieszkowania BIMEVOX-u dwuwartościowym metalem o preferowanej koordynacji 4-krotnej według modelu EV wynosi około $x = 0.33$. Teoretyczne limity występowania stałych roztworów w BIMEVOX-ach w zależności od wartościowości domieszki i jej preferowanej koordynacji przedstawiono w pracy [42]. Wspomniane zakresy zostały potwierdzone eksperymentalnie dla przypadków badanych w szerokim zakresie parametru x [12, 13, 43].

Struktura BIMEVOX-ów

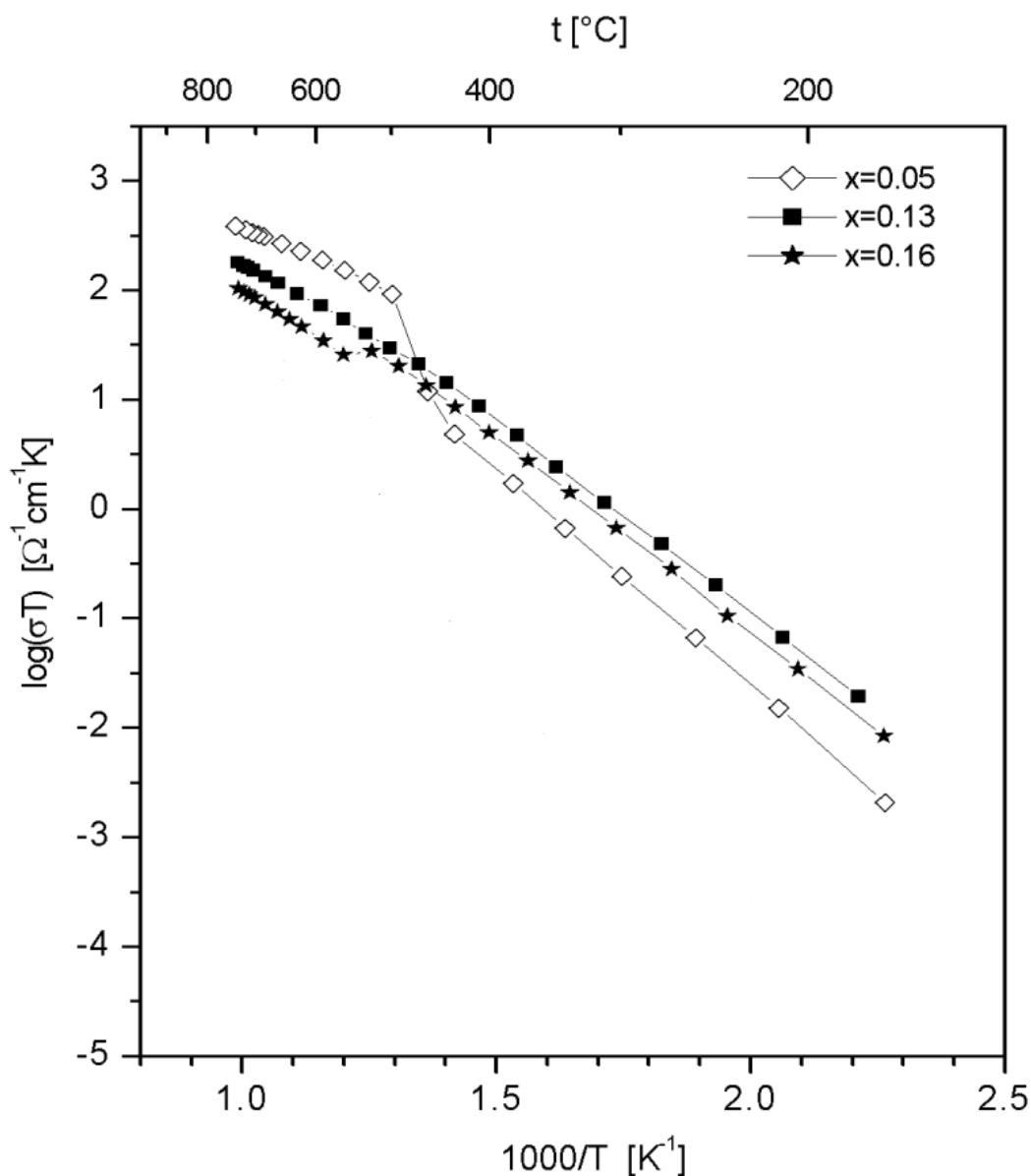
Struktura krystaliczna BIMEVOX-ów jest zbliżona do odpowiadających jej faz związku macierzystego $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Badania strukturalne potwierdziły występowanie charakterystycznej struktury warstwowej oraz pozwoliły dość dokładnie określić położenia krystalograficzne poszczególnych atomów. Wprowadzenie domieszki do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ daje różne rezultaty w zależności od ilości i rodzaju metalu podstawiającego wanad. Przy niskim stopniu domieszkowania można otrzymać fazę α - lub β -BIMEVOX-u. Zwiększając domieszkowanie poszukiwany jest taki optymalny jego poziom, aby BIMEVOX wykazywał strukturę tetragonalną charakteryzującą się najwyższą wartością przewodności nawet w niskiej temperaturze. Doświadczenie pokazuje, że dla BIMEVOX-ów najwyższe wartości przewodności odnotowuje się, gdy związek jest blisko dolnej granicy występowania fazy γ -BIMEVOX-u i stopniowo maleje wraz z rosnącym stopniem domieszkowania [12, 13].

Podobnie jak w γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, także w BIMEVOX-ach występuje nieporządek w podsieci tlenowej w warstwie „wanadowej” [44, 45, 46]. Dla odpowiednio dobranej domieszki ta wysoko przewodząca faza utrzymuje się także w niskich temperaturach, jednak w badaniach dyfrakcyjnych jest zauważalna nadstruktura pochodząca od porządkujących się luk tlenowych, co wpływa na mniejszą swobodę ruchu jonów tlenu oraz zwiększa energię aktywacji przewodnictwa. Powstała w ten sposób faza nazywa się fazą γ' -BIMEVOX.

Przewodność BIMEVOX-ów

Pierwiastki o niższej wartościowości niż wanad wprowadzają do struktury dodatkowe luki tlenowe, co zwykle przekłada się na zwiększenie poziomu przewodności jonowej [47, 44, 45, 46, 48, 49]. Skuteczne w stabilizowaniu strukturalnym wysoko przewodzącej fazy γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ może być również wprowadzenie domieszki o takiej samej, a nawet wyższej wartościowości niż wanad V^{5+} [50, 51, 52, 53]. Ważnym czynnikiem jest wtedy wprowadzenie dodatkowego nieporządku w warstwie wanadowej, mimo że nie wprowadza się dodatkowych

luk tlenowych. Przewodność BIMEVOX-ów może być porównywalna, mimo że nominalna liczba samoistnych luk tlenowych w jednych jest inna niż w drugich. Liczba ruchliwych nośników ładunku jest zależna nie tylko od nominalnej liczby luk tlenowych, ale również od ich asocjacji w sieci krystalicznej. Badanie zależności liczby ruchliwych nośników od rodzaju domieszki jest możliwe, np. dzięki bardzo dokładnej analizie widm impedancyjnych [15].



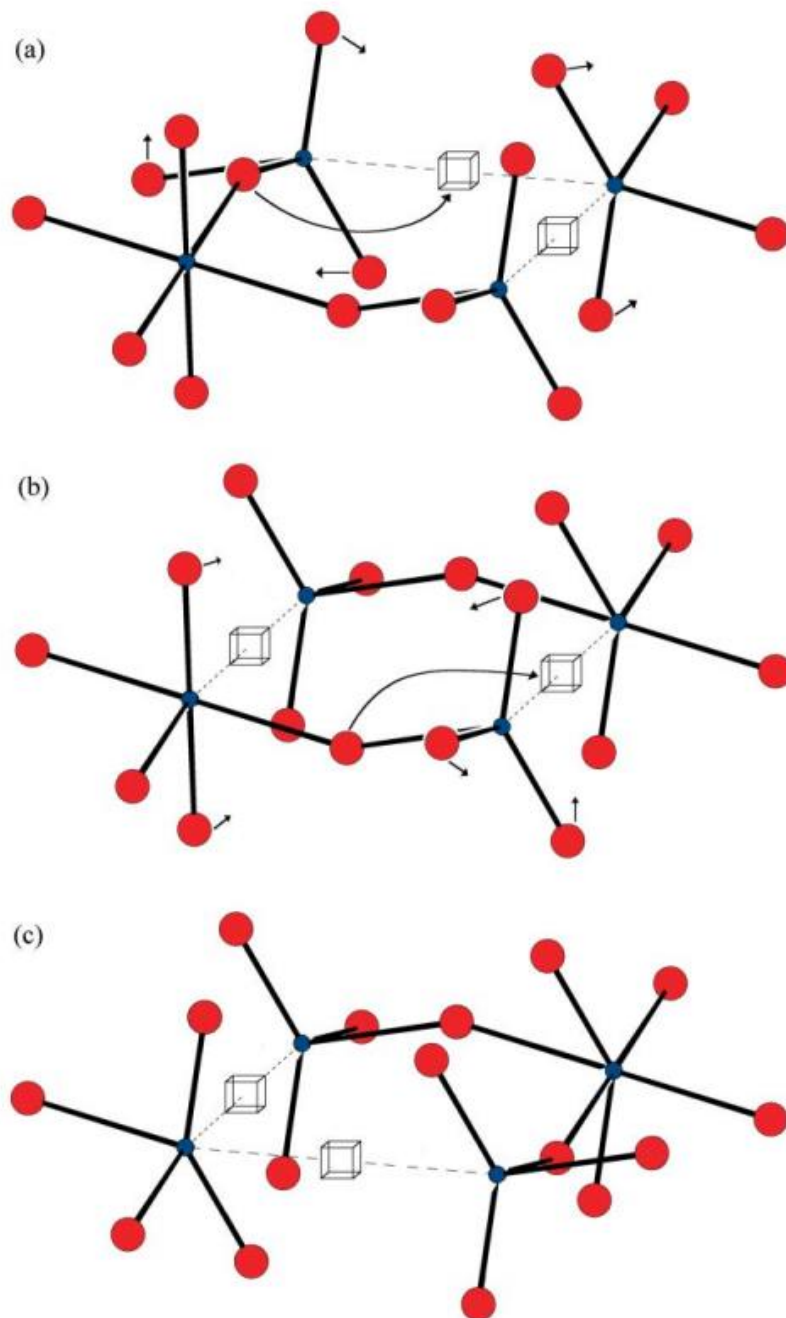
Rys. 2.14 Wykres Arrheniusa przewodności dla układu BIMEVOX [43].

Na wykresach Arrheniusa widoczne są dwa odcinki liniowe, o różnym współczynniku nachylenia, łączące się w miejscu przejścia fazowego porządek – nieporządek (γ' – γ), zwykle w temperaturze około 450 $^{\circ}\text{C}$ (Rys. 2.14). Dla związków, które w temperaturze pokojowej nie stabilizują fazy γ , czyli przy niskim stopniu domieszkowania, na wykresach typu Arrheniusa widoczne są również przejścia fazowe $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \gamma$. Pokazany na Rys. 2.14 wykres

Arrheniusa dla przykładowego BIMEVOX-u obrazuje wspomniane przejścia fazowe. Dla najniższego pokazanego domieszkowania, czyli BIMGVOX.05 widać przejście fazowe między tetragonalną fazą γ a ortorombową fazą β w temperaturze około 450 °C. W tej samej temperaturze, ale dla składu BIMGVOX.13 widać przejście $\gamma \rightarrow \gamma'$, które objawia się zmianą nachylenia prostej łączącej punkty pomiarowe. Związek o $x = 0.13$ w wysokiej temperaturze ma niższą przewodność niż ten o $x = 0.05$. Natomiast poniżej temperatury przejścia fazowego najwyższą przewodność BIMGVOX-u odnotowuje się dla $x = 0.13$. Ciekawe zjawisko widoczne jest dla związku BIMGVOX.16, który w temperaturze pokojowej występuje w fazie tetragonalnej. Powyżej 500 °C widoczne jest na wykresie zagłębienie (charakterystyczne również dla innych BIMEVOX-ów), ponieważ dla związków z większym udziałem domieszki kinetyka przejścia porządek – nieporządek jest wolniejsza [12, 13, 54].

Mechanizm przewodnictwa jonów tlenu w BIMEVOX-ach

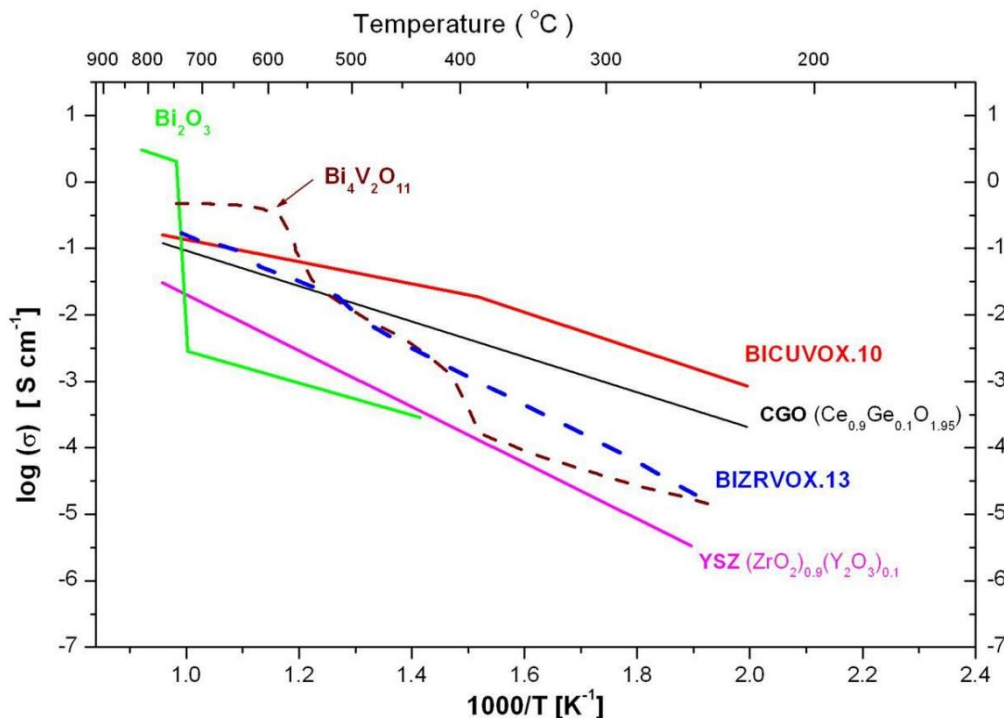
Od zmian w lokalnym otoczeniu kationu w warstwie „wanadowej” zależy przewodność jonowa BIMEVOX-ów. Mechanizm przewodnictwa zaprezentowali w pracy [42] I. Abrahams i F. Krok (Rys. 2.15). Przewodnictwo zachodzi równolegle do płaszczyzn warstw BIMEVOX-u, a przeskok luk tlenowych jest bardziej prawdopodobny między położeniami równikowymi (O(3)) niż wierzchołkowymi (O(2) i O(4)). Aby mogło dojść do przepływu jonów tlenu lokalne otoczenie wanadu musi się dynamicznie zmieniać. Wanad zmienia otoczenie z oktaedrycznego na tetraedryczne (lub formy pośrednie) i odwrotnie. Przedstawiony w cytowanej pracy uproszczony model mechanizmu przewodzenia jonów tlenu przedstawia przegrupowywanie się oktaedrów i tetraedrów poprzez poliedry pośrednie. Obecność jonów domieszki o preferowanej koordynacji skutecznie wychwytuje defekty i tym samym obniża przewodnictwo. Na wysokie przewodnictwo BIMEVOX-ów w niskich temperaturach ma wpływ dynamiczna zmiana lokalnego otoczenia wanadu (4-, 5-, 6-krotna koordynacja) i duża liczba swobodnych nośników ładunku. Dodatkowo, sprzyja przewodnictwu obecność orbitali wolnej pary elektronowej Bi $6s^2$, której polaryzowalność sprzyja przemieszczaniu się jonów tlenu w jej pobliżu.



Rys. 2.15 Model mechanizmu przewodzenia w BIMEVOX-ach: a) pozycja początkowa, b) pozycja pośrednia, c) pozycja końcowa. Granatowym kolorem oznaczono jony wanadu, czerwonym oznaczono jony tlenu, a sześciiany oznaczają luki tlenowe [42].

Podsumowując, BIMEVOX-y podobnie jak macierzysty związek $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ charakteryzuje się strukturą warstwową i w zależności o rodzaju i ilości domieszki występują w różnych odmianach polimorficznych. Najwyższe przewodnictwo obserwowane jest zazwyczaj dla związków występujących w fazie γ w całym zakresie badanych temperatur. Biorąc pod uwagę ewentualne zastosowanie w ogniwie paliwowym, ważne jest, aby w temperaturze pracy ogniwa związek wykazywał się stabilnością – żeby nie zachodziły w nim

zmiany struktury ani gwałtowne zmiany przewodności. Na wykresie (Rys. 2.16) przedstawione są dwa BIMEVOX-y na tle macierzystego $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ i Bi_2O_3 , a także CGO i YSZ. W zakresie temperatur pośrednich (400 – 500 °C) BICUVOX.10 charakteryzuje się najwyższą przewodnością [44, 45, 46].



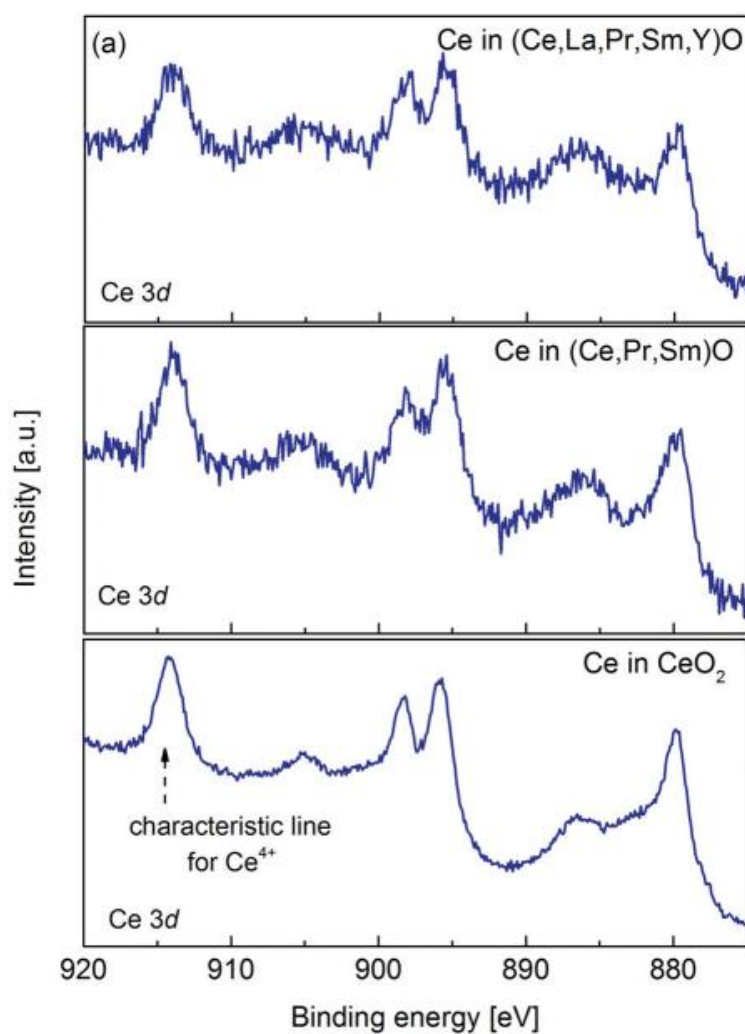
Rys. 2.16 Zestawienie wykresów Arrheniusa dla różnych przewodników jonów tlenu [55].

2.5. Wysokoentropowe tlenki metali

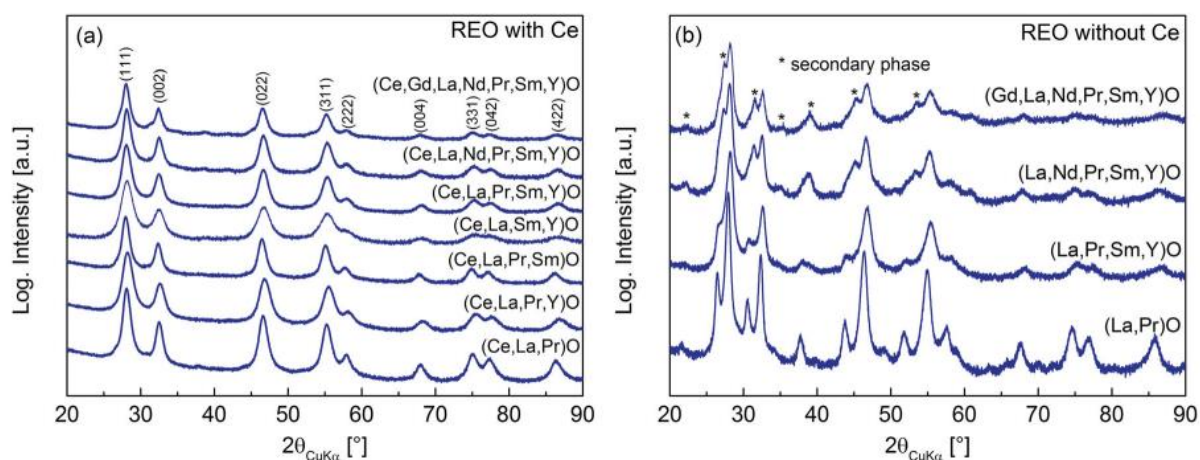
Wysokoentropowe stopy metali (*High Entropy Metal Alloys*) są to stopy kilkuskładnikowe (a nawet kilkunastoskładnikowe), które już od wielu lat są przedmiotem badań ze względu na swoje interesujące właściwości, m.in. są elastyczne, sprężyste, odporne na uszkodzenia, korozję i utlenianie oraz wykazują unikalne właściwości elektryczne i magnetyczne [56, 57, 58, 59, 60]. Badacze zainspirowani koncepcją wysokoentropowych stopów metali otrzymali wysokoentropowe tlenki metali (*High Entropy Oxides* – HEOs), czyli związki otrzymane z połączenia kilku tlenków w równej proporcji tlenu ((Mg, Ni, Co, Cu, Zn)O). Wprowadzenie równo-molowej mieszaniny tlenków do struktury krystalicznej ma na celu zwiększenie nieporządku w strukturze krystalicznej, co może zwiększyć ruchliwość nośników ładunku [11, 61, 62, 63, 64]. Duży stopień nieuporządkowania strukturalnego, wytworzony przez odpowiedni dobór składników, będzie prowadził do otrzymania materiałów o większej przewodności jonowej względem ich jednoskładnikowych/klasycznych odpowiedników.

W celu otrzymania nowej rodziny związków można domieszkować mieszaniną kilku tlenków znany związek np. kubiczny perowskit ABO_3 oparty na tlenku baru BaO [65] czy na manganianie lantanu (III) LaMnO_3 [66], otrzymując roztwór stały o wysokiej entropii konfiguracyjnej. Zakłada się, że konfiguracyjna entropia składników, a nie entalpia tworzenia związku powoduje poszerzenie zakresu rozpuszczalności składników i stwarza możliwość syntezy nowych faz w układzie. Przymiotnik „wieloskładnikowy” określający daną rodzinę związków ma wskazywać na celowe domieszkowanie dużą liczbą kationów w pojedynczym miejscu podsieci nie determinując losowego ich rozkładu. Zdecydowanie bardziej precyzyjnym jest termin określający tlenki „stabilizowane entropią”, których struktury monofazowe są stabilizowane przez wysoką entropię konfiguracyjną. Stopień entropii w układzie można określić na podstawie złożoności składu (liczby różnych atomów) i złożoności konfiguracyjnej (stopnia wymieszania podsieci). Rozróżnienie „średniej” entropii od „wysokiej” wymaga bardzo wszechstronnego zrozumienia czynników termodynamicznych [67]. Układy wieloskładnikowe wyróżniają się ciekawymi właściwościami nawet jeśli entropia konfiguracyjna nie jest wysoka.

Dodanie wielu składników do struktury – zwiększenie entropii konfiguracyjnej – może wpływać na właściwości fizyczne materiałów. Podjęto próbę otrzymania wieloskładnikowego układu łączącego pierwiastki metali ziem rzadkich w równej proporcji [68], np. $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Y})\text{O}$ (na podobieństwo tlenku $(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{O}$ [11]). Przykładowo, cer łatwo ulega utlenieniu z Ce^{3+} do Ce^{4+} i również w konfiguracji wieloskładnikowej występuje na takim samym stopniu utlenienia niezależnie od ilości składników towarzyszących (Rys. 2.17). Otrzymanie monofazowego związku opartego na metalach ziem rzadkich jest zależne od kilku czynników, ale najważniejszym wydaje się być obecność ceru w strukturze (Rys. 2.18). Sugeruje to, że nie tylko efekt wprowadzenia nieporządku, ale również rodzaj pierwiastka w układach wieloskładnikowych może determinować utworzenie monofazowego związku.

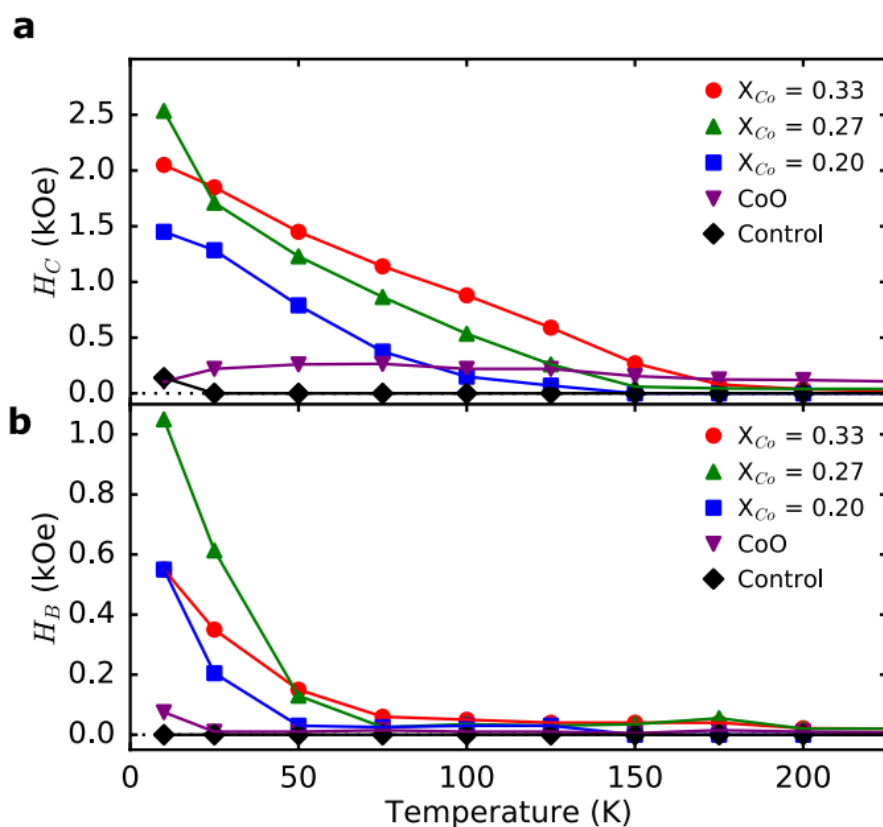


Rys. 2.17 Wynik spektroskopii XPS 3d ceru w związku CeO_2 , $(\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm})\text{O}$ i $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Y})\text{O}$ z zaznaczonym charakterystycznym maksimum odpowiadającym Ce^{4+} [68].



Rys. 2.18 Dyfraktogramy wieloskładnikowych tlenków metali ziem rzadkich z cerem (a) i bez ceru (b) w strukturze. Autorzy publikacji [68] zaznaczyli (*) piki drugiej fazy w układach bez ceru, które nie występują w układach zawierających cer [68].

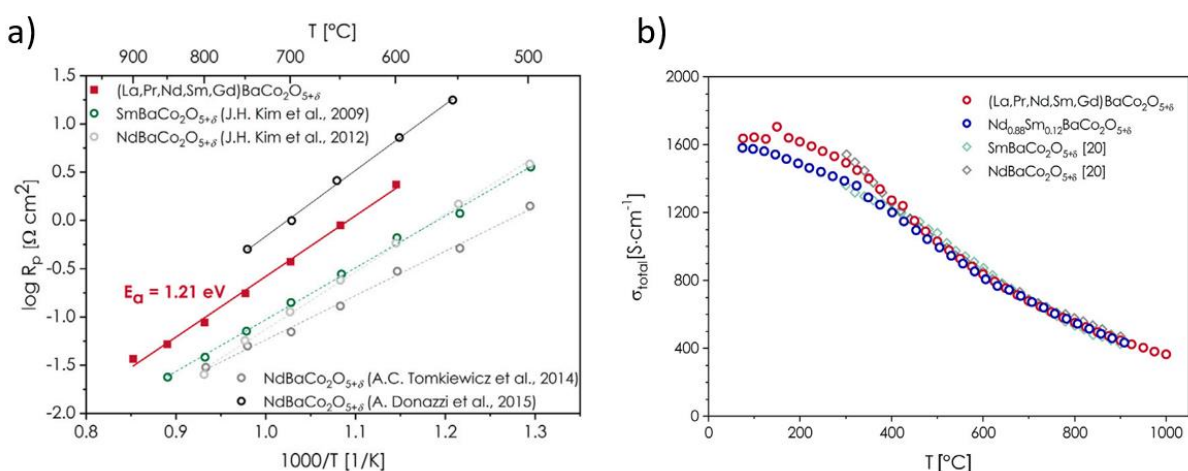
Fakt, że niektóre właściwości mogą być determinowane obecnością konkretnego pierwiastka w wieloskładnikowym domieszkowaniu potwierdzają wyniki badań nt. heterostruktury Pt/Py/CoO/MgO (Py – *permalloy*), w której tlenek kobaltu został zastąpiony związkiem stabilizowanym entropowo ($\text{MgCo}_x\text{NiCuZn}$)O [69]. Właściwości magnetyczne wieloskładnikowego tlenku ($\text{MgCo}_x\text{NiCuZn}$)O można uzależnić od obecności i stężenia kobaltu w strukturze (Rys. 2.19). Wraz ze wzrostem stężenia Co w próbkach obserwowany jest wzrost anizotropii magnetycznej wzdłuż kierunku $[110]$. Zwiększenie entropii powoduje też wielokrotny wzrost koercji magnetycznej i sprzężenia wymiennego z ferromagnetyczną warstwą permaloju (Py).



Rys. 2.19 Wykres pola koercji magnetycznej (a) oraz sprzężenia wymiennego w kierunku $[100]$ (b) w funkcji temperatury stabilizowanych entropią heterostruktur systemu Pt/Py/CoO/MgO, gdzie CoO (fioletowy) jest zastąpiony ($\text{MgCo}_x\text{NiCuZn}$)O (czerwony, zielony, niebieski – w zależności od x) oraz próbki kontrolnej Pt/Py/MgO [69].

Badano również materiały katodowe z wieloskładnikowym domieszkowaniem. Wprowadzenie wysokoentropowego tlenku do sodowego materiału katodowego ($\text{Na}_x\text{Ti}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}$)O₂ sprzyja polepszeniu właściwości transportowych i wysokiej wydajności ogniwa. Dodatkowo losowe rozmieszczenie atomów domieszki pozwala uzyskać wysoką stabilność elektrochemiczną w kolejnych cyklach ładowania – rozładowania w ograniczonym zakresie napięcia [70, 71]. Natomiast w podwójnym tlenku typu perowskitu

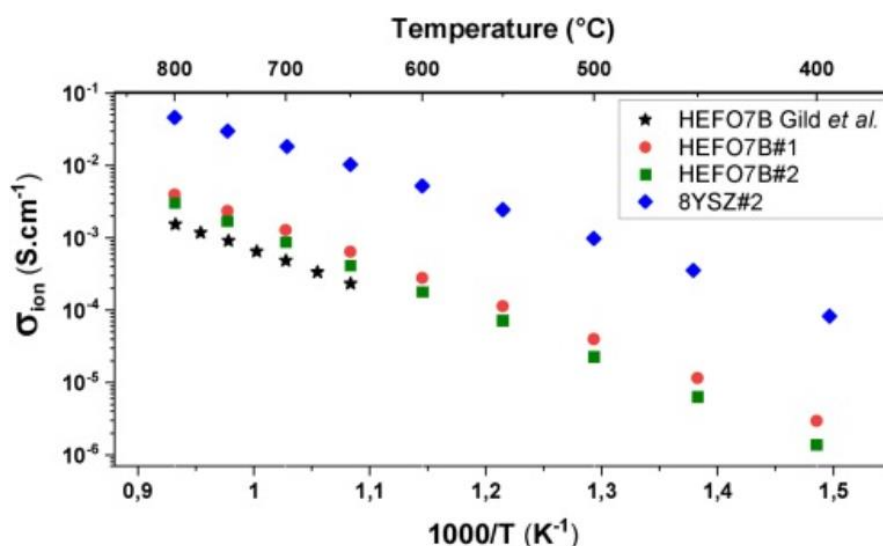
(La,Pr,Nd,Sm,Gd)BaCo₂O_{5+δ} wykazano stosunkowo niewielki wpływ wprowadzenia układu o wysokiej entropii w miejsce A w porównaniu z klasycznymi odpowiednikami (np. Nd_{0.8}Sm_{0.12}Co₂O_{5+δ}) [72]. Materiał ten wykazuje niską rezystancję polaryzacyjną elektrod i wysokie wartości przewodnictwa całkowitego (metaliczny charakter przewodnictwa), które to co do wartości nie odbiegają od wartości otrzymywanych dla konwencjonalnych materiałów (Rys. 2.20).



Rys. 2.20 Wykres rezystancji polaryzacyjnej elektrod (a) i całkowite przewodnictwo (b) w funkcji temperatury dla związków (La,Pr,Nd,Sm,Gd)BaCo₂O_{5+δ}, SmBaCo₂O_{5+δ}, NdBaCo₂O_{5+δ} [72].

Inny przykład wpływu wieloskładnikowego domieszkowania są właściwości materiałów przewodzących protonowo opartych na tlenku baru (np. BaZr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Ce_{0.2}O₃), w których zwiększona liczba domieszek powoduje zwiększenie stężenia defektów protonowych. Różnice stężenia defektów protonowych w próbkach domieszkowanych różną liczbą atomów są bardziej widoczne w niskich temperaturach [73].

Badano również wpływ wysokiej entropii na przewodnictwo jonowe na przykładzie domieszkowania YSZ (m.in. (Hf_{1/3}Ce_{1/3}Zr_{1/3})_{0.6}(Gd_{1/2}Y_{1/2})_{0.4}O_{1.80}) [74]. Badania właściwości elektrycznych wykazały spadek wartości przewodności jonowej o rząd wielkości w stosunku do niedomieszkowanego związku (Zr_{0.852}Y_{0.148}O_{1.93}) mimo zachowania regularnej struktury typu fluorytu (Rys. 2.21). W publikacji E. Bonnet i in. [74] sugerują, że niska przewodność może wynikać z ograniczonej mobilności tlenu, która jest związana z lokalnymi zaburzeniami sieci krystalicznej wieloskładnikowego związku. Podobnie, próby zwiększenia przewodnictwa jonowego w związku YSZ połączonym z GDC (Gd_{0.11}Y_{0.04}Ce_{0.40}Zr_{0.45}O_{1.925}) [75] oraz YSZ domieszkowanym cerem (Y_{0.18}Ce_{0.41}Zr_{0.41}O_{1.91}) [76] również nie przyniosły oczekiwanego rezultatu, co według E. Bonnet i in. może oznaczać, że na wartość przewodności większy wpływ ma asocjacja defektów i energia migracji niż wysoka entropia konfiguracyjna.



Rys. 2.21 Przewodność jonowa w funkcji temperatury związku $(\text{Hf}_{1/3}\text{Ce}_{1/3}\text{Zr}_{1/3})_{0.6}(\text{Gd}_{1/2}\text{Y}_{1/2})_{0.4}\text{O}_{1.80}$ (HEFO7B) otrzymanego różnymi metodami oraz referencyjnego związku $\text{Zr}_{0.852}\text{Y}_{0.148}\text{O}_{1.93}$ (8YSZ#2) [74].

2.6. Wysokoentropowe BIMEVOX-y

Przedmiotem badań w niniejszej pracy jest rodzina związków opartych na domieszkowanym związku macierzystym $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. W klasycznym ujęciu atom wanadu jest zastępowany innym atomem, natomiast idea wysokoentropowych tlenków przejawia się w BIMEVOX-ach tym, że atomy wanadu podstawiane są równocześnie kilkoma różnymi metalami w równej proporcji molowej. Stąd skrócona nazwa HE-BIMEVOX zawiera przedrostek HE (od *high entropy*), który wskazuje na wieloskładnikowe domieszkowanie. Tę klasę materiałów zwykło nazywać się *high entropy*, choć bardziej trafne byłoby określenie wieloskładnikowe. Te określenia są w pracy używane wymiennie.

Na potrzeby niniejszej pracy jako domieszki wybrano metale dwuwartościowe (Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), ponieważ zastępując pięciowartościowy wanad wprowadzają do struktury dużo luk tlenowych. Przez podobieństwo promieni jonowych ($r_{\text{Mg}}=0.57 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zn}}=0.60 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}}=0.55 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cu}}=0.57 \text{ \AA}$ [19]) zwiększa się prawdopodobieństwo otrzymania monofazowego związku. Wprowadzenie dodatkowego nieporządku w podsięci kationowej może być wywołane również tym, że wybrane metale preferują różne koordynacje tlenu wokół jonu: Mg^{2+} i Ni^{2+} sześciokrotną, a Cu^{2+} i Zn^{2+} czterokrotną koordynację. W efekcie takiego poczwórnego domieszkowania BIMEVOX powinien charakteryzować się wysoką przewodnością. Co więcej, stosując wybrane domieszki można porównać właściwości fizyczne HE-BIMEVOX-u z BIMEVOX-ami z pojedynczą domieszką, ponieważ większość z nich zostało zbadane wcześniej w Pracowni Krystalicznych Przewodników Superjonowych Zakładu Fizyki Ciała

Stałego na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. BIMEVOX-y z domieszką tlenu magnezu, tlenu cynku, tlenu niklu i tlenu miedzi, jako klasyczne, tj. pojedynczo domieszkowane charakteryzują się wysoką przewodnością i zbliżonymi zakresami występowania poszczególnych faz krystalicznych [12, 13, 54]. W całej pracy skrócona forma HE-BIMEVOX.x odnosi się zawsze do związku $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{O}_{5.5-\delta}$, gdzie x jest wartością procentową podstawianych atomów wanadu.

2.7. Cel pracy

Głównym celem niniejszej pracy było otrzymanie poczwórnie domieszkowanego BIMEVOX-u, który dzięki wysokiej entropii w podsieci kationowej charakteryzować się będzie wysokim przewodnictwem jonowym, oraz poznanie relacji pomiędzy przewodnictwem elektrycznym HE-BIMEVOX-u a jego strukturą krystaliczną. Zbadanie właściwości fizycznych nowej rodziny przewodników jonów tlenu jest umotywowane zastosowaniem wieloskładnikowego domieszkowania, na wzór wysokoentropowych stopów metali i wysokoentropowych tlenków. Zastosowanie poczwórnego domieszkowania BIMEVOX-u może wpłynąć na zmianę właściwości w porównaniu do BIMEVOX-u z pojedynczą domieszką. Pracę wykonano realizując następujące cele szczegółowe:

- **Otrzymanie związku $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{O}_{5.5-\delta}$** – w tym określenie zakresu parametru x, w którym występuje monofazowy związek HE-BIMEVOX o charakterystycznej warstwowej strukturze typu Auriviliusa. Dodatkowo, sprawdzenie, czy poczwórne domieszkowanie wpływa istotnie na zmianę temperatury syntezy i spiekania w stosunku do tych parametrów dla klasycznych BIMEVOX-ów.
- **Określenie struktury krystalicznej poczwórnie domieszkowanego BIMEVOX-u, szczególnie w obszarze przemian fazowych** – w tym wyznaczenie parametrów struktury krystalicznej HE-BIMEVOX-u zarówno w funkcji parametru x jak i w funkcji temperatury. Wyznaczenie zakresów parametru x, dla którego HE-BIMEVOX występuje w polimorficznych odmianach α , β , γ w temperaturze pokojowej oraz dla wybranych składów również w funkcji temperatury. Dodatkowym celem było zgłębienie wiedzy na temat lokalnej struktury wokół kationów, w szczególności wokół wanadu i domieszek.

- **Zbadanie charakteru przewodnictwa elektrycznego HE-BIMEVOX-u** - określenie wartości przewodności całkowitej oraz jonowych liczb przenoszenia w szerokim zakresie składów. Zbadanie wpływu poczwórnego domieszkowania BIMEVOX-u na wartość przewodności elektrycznej i energii aktywacji przewodnictwa oraz sprawdzenie, jak wieloskładnikowe domieszkowanie wpływa na stabilność przewodności w czasie długotrwałego wygrzewania w temperaturze bliskiej występowania przejścia fazowego.
- **Porównanie właściwości fizycznych wieloskładnikowego HE-BIMEVOX-u z właściwościami odpowiednich BIMEVOX-ów jednoskładnikowych** – sprawdzenie jak domieszkowanie wpływa na parametry komórki elementarnej dla różnych BIMEVOX-ów oraz lokalnego otoczenia wanadu. Porównanie właściwości elektrycznych BIMEVOX-ów, a szczególnie wpływu poczwórnego domieszkowania na składową jonową i elektronową przewodności całkowitej oraz na stabilność przewodności w czasie względem BIMEVOX-ów z pojedynczą domieszką.

3. Opis metod badawczych

Do charakteryzacji własności fizycznych badanych związków wykorzystano kilka metod badawczych. W celu określenia właściwości termicznych, m.in. temperatury syntezy, skorzystano z różnicowej analizy termicznej. Właściwości strukturalne określono przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej i dyfrakcji neutronów, a także analizując absorpcję promieniowania rentgenowskiego w celu zbadania lokalnej struktury. Do zbadania właściwości elektrycznych wykorzystano pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej i zmodyfikowaną metodą pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego z zewnętrznym źródłem napięciowym, aby określić udział składowej jonowej i elektronowej przewodnictwa w całkowitym przewodnictwie elektrycznym. Analiza widm impedancyjnych z dopasowaniem modelu elektrycznego obwodu zastępczego pozwoliła na wyznaczenie parametrów relaksacji dielektrycznej HE-BIMEVOX-u. Większość pomiarów wykonano w pracowniach Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej, z wyjątkiem pomiarów dyfrakcji neutronów (ISIS, Wielka Brytania) i XAFS (DESY, Niemcy / SOLARIS, Kraków).

3.1. Badania termiczne i strukturalne

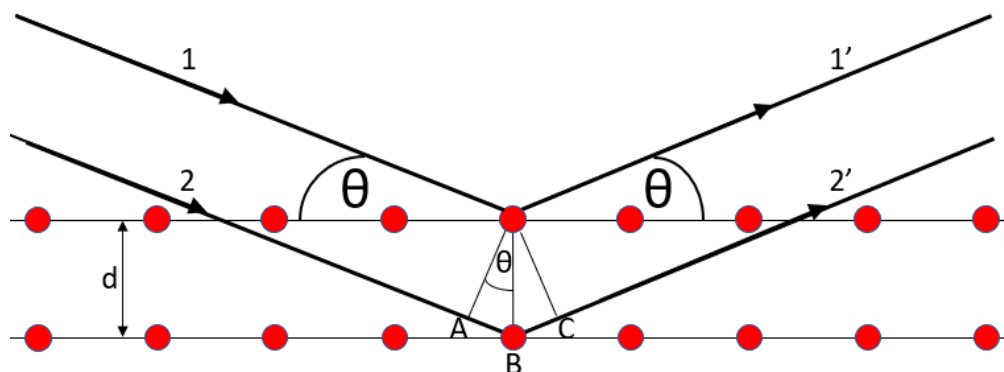
3.1.1. Różnicowa analiza termiczna

Różnicowa analiza termiczna (*Differential Thermal Analysis* – DTA) jest termoanalityczną metodą pomiarową, która polega na badaniu różnicy temperatur powstającej między badaną próbką, a próbką referencyjną w funkcji temperatury. Metoda ta pozwala na badanie procesów termodynamicznych, takich jak reakcje chemiczne, przemiany fazowe i strukturalne zachodzące w próbce podczas ogrzewania lub chłodzenia [77]. Pomiar polega na umieszczeniu próbki w formie proszku w tygielku (stosowany tygiel z Al_2O_3) oraz drugiego, identycznego pustego tygielka jako próbki referencyjnej. Oba tygielki umieszczane są w komorze pieca oraz połączone są z czujnikami temperatury. Do obu próbek (badanej i referencyjnej) dostarczana jest taka sama ilość ciepła. Rejestrowana jest różnica temperatur między próbkami wynikająca między innymi z innej pojemności cieplnej próbki badanej i referencyjnej. W szczególności, podczas zachodzenia procesów termodynamicznych w badanym materiale dochodzi do wydzielania (lub pobrania) pewnej ilości energii z/do otoczenia (procesy egzotermiczne i endotermiczne). Analiza ewolucji sygnału DTA pozwala określić rodzaj przemiany. Dodatkowo, często pomiar DTA jest zintegrowany z pomiarem termograwimetrycznym (*Thermogravimetry Analysis* – TGA), który daje informacje o zmianie masy badanej próbki.

Pomiary DTA zostały wykonane na urządzeniu SDT Q600 TA w Pracowni Analizy Termicznej Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej. Wybrane próbki zostały zbadane w cyklu grzania – chłodzenia w tempie 10 °C/min w zakresie temperatur 100 – 800 – 100 °C w przepływie powietrza.

3.1.2. Dyfrakcja rentgenowska i dyfrakcja neutronów

Dyfrakcja rentgenowska (*X-Ray Diffraction* – XRD) polega na wykorzystaniu efektu ugięcia fali elektromagnetycznej na periodycznej strukturze krystalicznej. Atomy struktury krystalicznej tworzą równoległe płaszczyzny, a padająca na nie fala promieniowania X podlega dyfrakcji. Następnie ugięta fala ulega wzmocnieniu w wyniku interferencji, gdy różnica dróg optycznych jest równa całkowitej wielokrotności długości fali (Rys. 3.1) [78, 79, 80].



Rys. 3.1 Schemat oddziaływania promieniowania z kryształem.

Wiązka fali padająca na płaszczyznę pod kątem θ ulega częściowemu odbiciu pod tym samym kątem, a częściowo przenika w głąb napotykać kolejną płaszczyznę odległą o d (d – odległość międzypłaszczyznowa). Różnica dróg optycznych, którą musi pokonać wiązka między kolejnymi płaszczyznami jest równa:

$$AB + BC = 2d \sin \theta. \quad (3.1)$$

Jak wspomniano, wzmocnienie fali nastąpi gdy różnica dróg optycznych będzie równa wielokrotności długości fali padającej:

$$AB + BC = n\lambda, \quad (3.2)$$

co w efekcie daje wzór na prawo Bragga:

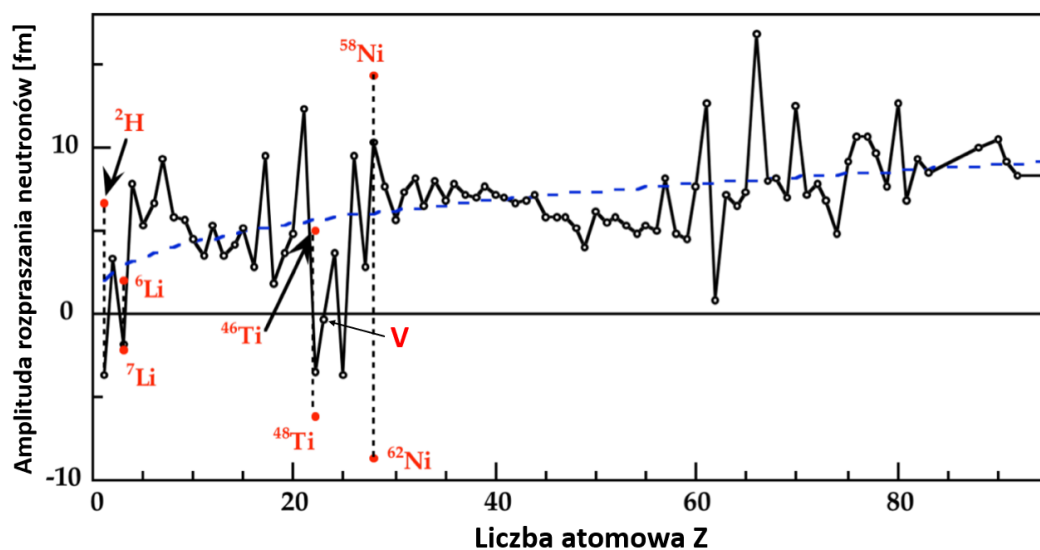
$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3.3)$$

Zbierając informację o natężeniu wiązki odbitej w funkcji kąta padającego θ otrzymuje się dyfraktogram badanej struktury. W wyniku spełnienia prawa Bragga powstają tzw. piki braggowskie dla kolejnych kątów θ . Z położenia tych maksimów, ich intensywności oraz

szerokości można wyznaczyć wiele parametrów charakteryzujących badaną strukturę, jak na przykład grupę symetrii, stałe sieci komórki elementarnej czy wielkość ziaren.

Promieniowanie rentgenowskie oddziałuje z elektronami na powłokach atomów, więc amplituda fali rozproszonej rośnie wraz z liczbą atomową Z pierwiastka. Lekkie pierwiastki słabiej rozpraszają promieniowanie X , więc informacje o pozycji np. tlenu w komórce elementarnej są trudne do wyznaczenia. Ciężkie pierwiastki, jak np. bizmut, silniej rozpraszają promieniowanie rentgenowskie. Dlatego w przypadku badań strukturalnych próbek zawierających zarówno lekkie jak i ciężkie pierwiastki wskazane jest zastosowanie dodatkowych metod dyfrakcyjnych, tj. dyfrakcji neutronów (*Neutron Diffraction – ND*).

Dyfrakcja neutronów zachodzi na jądrach atomowych przez co amplituda rozpraszania nie zwiększa się liniowo wraz z liczbą atomową Z tak jak w dyfrakcji rentgenowskiej (Rys. 3.2). Dzięki temu można określić pozycje zarówno ciężkich metali jak i tlenu. Ważną informacją z punktu widzenia tej pracy jest fakt, że wanad charakteryzuje się wartością amplitudy rozpraszania neutronów bliską zera, przez co jest właściwie niewidoczny w dyfrakcji neutronów [81, 82].



Rys. 3.2 Amplituda rozpraszania neutronów b dla różnych atomów [83].

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej zostały wykonane w pracowni Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej na dyfraktometrze Philips X’Pert Pro z detektorem X’Celerator oraz na dyfraktometrze PANalytical Empyrean Series 2, z detektorem PIXcel3D. Oba urządzenia posiadają lampę miedziową generującą promieniowanie $K\alpha$ i filtr niklowy do monochmatyzacji wiązki. Pomiary w temperaturze pokojowej zostały wykonane w zakresie kąta $2\theta = 5 - 105^\circ$ z krokiem 0.013 o efektywnym czasie wynoszącym 250 sekund na krok. Pomiary w funkcji temperatury wymagały dodatkowej przystawki Anton-Paar HTK 1200N.

Dane były przeprowadzone w zakresie kąta $2\theta = 5 - 105^\circ$ z krokiem 0.033 o efektywnym czasie wynoszącym 50 sekund na krok.

Pomiary dyfrakcji neutronów zostały wykonane w ośrodku ISIS, Laboratorium Rutherford Appleton w Wielkiej Brytanii na dyfraktometrze Polaris we współpracy z dr. I. Abrahamsem z Queen Mary University of London. W analizie próbki HE-BIMEVOX.13 wykorzystano dane z detektorów rozpraszania wstecznego (średni kąt 146.72°) oraz pod kątem 90° (średni kąt 92.5°). Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej oraz w zakresie $300 - 700^\circ\text{C}$ z interwałem 50°C . W temperaturze pokojowej i w 700°C liczba zliczeń neutronów wynosiła $200\ \mu\text{Ah}$, co pozwoliło na dokładniejszą analizę struktury, natomiast w pośrednich temperaturach wykonano krótsze pomiary ($30\ \mu\text{Ah}$).

3.1.3. Metoda Rietvelda

Przeprowadzając modelowanie struktury krystalicznej badanych związków przy użyciu metody udokładniania struktury Rietvelda [84, 85] możliwe jest wyznaczenie jej parametrów charakteryzujących dany związek, takich jak stałe sieci komórki elementarnej, pozycje atomów, parametry drgań termicznych czy obsadzenie danego położenia atomowego. Dopasowanie metodą Rietvelda polega na symulacji dyfraktogramu za pomocą modelu oraz zminimalizowaniu metodą najmniejszych kwadratów różnicy między dyfraktogramem modelowym a dyfraktogramem zmierzonym, co można opisać funkcją F :

$$F = \sum_i w_i \left[y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} y_i(\text{calc}) \right]^2. \quad (3.4)$$

Sumowanie przebiega po wszystkich punktach profilu, gdzie w_i jest czynnikiem wagowym, c jest czynnikiem skalowania, $y_i(\text{obs})$ natężeniem zmierzonym w i -tym punkcie, a $y_i(\text{calc})$ natężeniem teoretycznym w i -tym punkcie profilu. Natężenie teoretyczne $y_i(\text{calc})$ uwzględnia parametry struktury, kształt pików, tło i parametry dyfraktometru. W wyniku dopasowania oczekuje się, że ważony czynnik rozbieżności R_{wp} będzie mieć jak najniższą wartość (satysfakcjonującym wynikiem dla dobrej jakości danych eksperymentalnych jest R_{wp} poniżej 8%):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left[y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} y_i(\text{calc}) \right]^2}{\sum_i w_i [y_i(\text{obs})]^2}}. \quad (3.5)$$

Dopasowania modelu struktury metodą Rietvelda przeprowadzono stosując pakiet oprogramowania GSAS i GSAS II (*General Structure Analysis System*) [86].

3.1.4. Metoda Reverse Monte Carlo

Metoda RMC (*Reverse Monte Carlo*) pozwala badać lokalne uporządkowanie atomów w sieci krystalicznej wykorzystując komplementarnie dane pomiarów dyfrakcyjnych neutronowych i rentgenowskich. Lokalne uporządkowanie modelowane jest za pomocą dużej komórki strukturalnej (kilkukrotnie większej niż komórka elementarna) zawierającej znaczną liczbę atomów. Konfiguracje atomów z modelu początkowego (otrzymanego np. metodą Rietvelda) są losowo zmieniane i każdorazowo sprawdzana jest zgodność otrzymanych wyników dopasowania z danymi eksperymentalnymi. Jeżeli zmiana przybliży dopasowanie do danych doświadczalnych algorytm proponuje kolejną zmianę, aż do satysfakcjonującego dopasowania. Jeżeli nowa konfiguracja nie poprawia zgodności z eksperymentem, wtedy algorytm odrzuca ten wariant i rozpoczyna zmianę pozycji od poprzedniego kroku. Zaletą metody RMC jest fakt, że opiera się na danych eksperymentalnych, a nie tylko na parametrach i równaniach teoretycznych.

Aby zastosować RMC w analizie lokalnej struktury należy skorzystać z danych dyfrakcji neutronów uzyskanych metodą całkowitego rozpraszania (*total scattering*), która oprócz rozpraszania braggowskiego (mówi o uporządkowaniu dalekiego zasięgu) uwzględnia też część dyfuzyjną (zawiera informacje o uporządkowaniu bliskiego zasięgu) [87].

Dane eksperymentalne poddawane są korekcje rozpraszania tła i osłabienia wiązki za pomocą programu Gudrun [88]. Całkowita funkcja korelacji dla rozpraszania neutronowego $T(r)$ jest zależna od różnicowej funkcji korelacji $D(r)$:

$$D(r) = 4\pi\rho_0 G(r), \quad (3.6)$$

gdzie $G(r)$ jest funkcją rozkładu radialnego opisaną jako suma częściowych funkcji rozkładu radialnego $g_{i,j}(r)$:

$$G(r) = \sum_{i,j} c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j (g_{i,j}(r) - 1), \quad (3.7)$$

gdzie c_i, b_i – odpowiednio koncentracja i długość rozpraszania neutronowego i -tego jonu;

$g_{i,j}(r)$ – częściowa funkcja rozkładu radialnego zdefiniowana przez liczbę atomów typu j w odległości $r + dr$ od atomów typu i .

Otrzymanie funkcji $G(r)$ wymaga przekształcenia znormalizowanej funkcji całkowitego rozpraszania $S(Q)$ przy pomocy transformaty Fouriera.

Symulacje RMC zostały wykonane przy użyciu programu *RMCprofile_v6* [89] dla wygenerowanej komórki rozmiaru 14 x 14 x 4 tetragonalnych komórek elementarnych BiZnVOX.19 zawierającej 3136 atomów bizmutu, 1270 atomów wanadu, 298 atomów cynku

oraz 8177 atomów tlenu, co daje łącznie 12881 atomów. Jako początkowy model do symulacji RMC wykorzystano dopasowanie metodą Rietvelda danych z dyfrakcji rentgenowskiej i dyfrakcji neutronów danej próbki.

3.1.5. Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego

Metoda XAFS (*X-Ray Absorption Fine Structure*) jest metodą stosowaną do badania struktury lokalnej zarówno w materiałach krystalicznych jak i amorficznych. Najczęściej stosowanym sposobem pomiaru XAFS jest pomiar współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego po przejściu przez badaną próbkę (mod transmisyjny). Natężenie I promieniowania po przejściu przez próbkę maleje wykładniczo wraz z iloczynem grubości x i współczynnika absorpcji μ :

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (3.8)$$

gdzie I_0 to oznacza natężenie promieniowania przed próbką.

Promieniowanie rentgenowskie jest absorbowane przez elektrony znajdujące się na powłokach blisko jądra atomowego pierwiastków badanej próbki. Energia wiązania elektronu na powłoce rośnie wraz z liczbą atomową Z danego pierwiastka. Wybity z powłoki elektron staje się tzw. fotoelektronem i jednocześnie obserwuje się gwałtowny wzrost współczynnika absorpcji – zwany krawędzią absorpcji, charakterystyczną dla każdego pierwiastka. Ze względu na obecność atomów sąsiadujących fotoelektron ulega wstecznemu rozproszeniu wpływając na prawdopodobieństwo kolejnego aktu absorpcji. W efekcie obserwuje się oscylacje współczynnika absorpcji powyżej energii absorpcji. Z tych oscylacji można odczytać informacje o stanie chemicznym pierwiastka absorbującego i jego najbliższym otoczeniu. Metoda XAFS jest metodą selektywną ze względu na rodzaj pierwiastka, co z perspektywy badań związków wieloskładnikowych jest szczególnie istotne.

W przypadku konieczności pomiaru XAFS dla atomów o niskiej koncentracji efektywniejsza jest metoda pomiarów w tzw. modzie fluorescencyjnym, gdzie intensywność promieniowania charakterystycznego jest wprost proporcjonalna do ilości wybitych elektronów z danej powłoki elektronowej:

$$I = I_0 \mu. \quad (3.9)$$

XAFS można rozdzielić na dwa obszary ze względu na zakres energii wokół krawędzi absorpcji: XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) i EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) [90, 91].

Analiza obszaru *XANES* (od 30 eV poniżej krawędzi absorpcji do 50 eV powyżej krawędzi absorpcji) polega na porównywaniu kształtu krawędzi absorpcji z pomiarami próbek referencyjnych lub z wynikami obliczeń teoretycznego współczynnika absorpcji, z czego można odczytać np. informacje o stopniu utlenienia danego pierwiastka absorbowanego. Ta metoda skupiona jest wyłącznie na najbliższym otoczeniu atomu absorbującego.

Analiza obszaru *EXAFS* (powyżej 50 eV od krawędzi absorpcji) polega na dopasowaniu teoretycznej funkcji *EXAFS* do zmierzonej eksperymentalnie poprzez zmianę parametrów teoretycznej funkcji $\chi(k)$:

$$\chi(k) = \frac{N_i}{kR_i^2} S_0^2 T_i(k, Z_i) \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right) \exp(-2k^2 \sigma_i^2) \sin(2kR_i + \delta_i(k)), \quad (3.10)$$

gdzie poszczególnie czynniki równania oznaczają:

$\frac{N_i}{kR_i^2}$ – liczbą atomów N_i w odległości R_i od atomu absorbującego,

$S_0^2 T_i(k, Z_i)$ – amplitudę T_i zależną od liczby atomowej Z_i , zredukowaną przez wzbudzenia wieloelektronowe czynnikiem S_0^2 ,

$\exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right)$ – wielkość uwzględniająca skończony czas życia fotoelektronów ze średnią drogą swobodną λ ,

$\exp(-2k^2 \sigma_i^2)$ – czynnik zawierający parametr Debye’a-Wallera σ_i^2 określający nieporządek termiczny i strukturalny,

$\sin(2kR_i + \delta_i(k))$ – efekt interferencyjny uwzględniający przesunięcie fazowe fotoelektronu rozproszonego $\delta_i(k)$, gdzie k jest liczbą falową.

Pomiary *XANES* i *EXAFS* zostały przeprowadzone na linii P65 synchrotronu Petra III w DESY Research Centre of Helmholtz Association w Hamburgu w Niemczech. Pomiary uzupełniające wykonano na linii Astra w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego Solaris w Krakowie.

3.2. Badania elektryczne

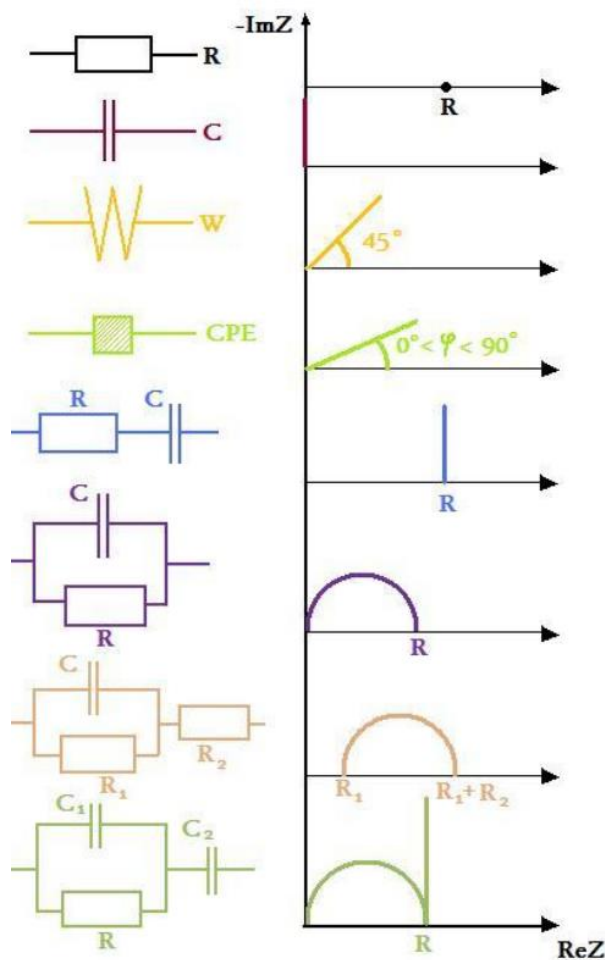
3.2.1. Spektroskopia impedancyjna

Spektroskopia impedancyjna (*Impedance Spectroscopy* – IS) jest metodą polegającą na pobudzaniu badanej próbki sinusoidalnym sygnałem napięciowym. Sygnał charakteryzuje się niewielką amplitudą i częstotliwością zmieniającą się w szerokim zakresie wartości częstotliwości (około 10 mHz – 10 MHz). Zastosowanie metody zmiennoprądowej ma na celu ograniczenie efektów blokowania się przepływających jonów na elektrodzie i tworzenia się

warstwy pasywacyjnej [4]. W wyniku badań metodą spektroskopii impedancyjnej otrzymuje się zespoloną impedancję opisywaną stosunkiem przyłożonego napięcia $U(\omega)$ do przepływającego prądu $I(\omega)$:

$$Z = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = |Z|e^{j\varphi} = Z' - jZ'', \quad (3.11)$$

gdzie: ω – częstotliwość sygnału, φ – przesunięcie fazowe, Z' – część rzeczywista zespolonej impedancji, Z'' – część urojona zespolonej impedancji.



Rys. 3.3 Podstawowe elektryczne obwody zastępcze i ich widma impedancyjne w reprezentacji Nyquista [17].

Wynik pomiaru, czyli zespoloną impedancję, można przedstawić w różnych reprezentacjach. Najczęściej stosuje się tzw. widma Nyquista, czyli zależność urojonej impedancji od rzeczywistej ($Z'' = f(Z')$). Procesy bardziej dynamiczne (przebiegające w wyższych częstotliwościach) widoczne są po lewej stronie widma Nyquista, a wolniejsze (w zakresie niższych częstotliwości) po jego prawej stronie. Analiza właściwości elektrycznych na podstawie danych impedancyjnych polega na przygotowaniu elektrycznego układu zastępczego, którego odpowiedź elektryczna będzie identyczna jak dla rzeczywistej próbki.

Obwody zastępcze składają się z prostych elementów elektrycznych, np. oporniki i kondensatory oraz z bardziej złożonych jak np. element dyfuzyjny Warburga czy stałofazowy *CPE* (*Constant Phase Element*), których widma impedancyjne w reprezentacji *Nyquista* są przedstawione na Rys. 3.3. W ogólności, w przypadku procesów następujących po sobie stosuje się połączenie szeregowo kolejnych elementów, natomiast w przypadku procesów niezależnych od siebie połączenie równoległe. Odpowiedni dobór obwodu zastępczego pozwala wyznaczyć różne właściwości elektryczne przewodników, takie jak przewodnictwo całkowite (często z rozróżnieniem na przewodnictwo ziaren i obszarów międzyziarnowych) czy kinetykę procesów elektrodowych.

Pomiary badanych związków metodą spektroskopii impedancyjnej wykonano w zakładzie Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki PW przy użyciu trzech zautomatyzowanych systemów urządzeń połączonych z piecem i kontrolerem temperatury. Jednym z nich była analizator Solartron 1255 połączony z interfejsem elektrochemicznym Solartron 1286, a w drugim analizator Novocontrol alpha-N. W obu układach przeprowadzono pomiary impedancyjne w zakresie częstotliwości 1 Hz – 10⁵ Hz i zakresie temperatur 100 – 800 °C w cyklu grzanie – chłodzenie oraz pomiary stabilności przewodności podczas wygrzewania próbek w warunkach otoczenia przez około 400 godzin w temperaturze 450 °C. Dodatkowo, wykonano pomiary na trzecim systemie złożonym z analizatora widma Solartron 1260 oraz wzmacniacza prądowego Keithley 428 o maksymalnym wzmocnieniu 10¹¹ V/A. Takie dokładniejsze pomiary wykonane w zakresie częstotliwości 10⁻² – 10⁶ Hz pozwoliły na analizę efektów relaksacji dielektrycznej wybranych próbek.

3.2.2. Analiza widm impedancyjnych

Przewodność elektryczna wyznaczona w pomiarach impedancyjnych przewodnika jonowego zależy od częstotliwości przyłożonego napięcia i może być przedstawiona za pomocą wyrażenia:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 + j\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega), \quad (3.12)$$

gdzie ω oznacza częstotliwość, ε_0 przenikalność dielektryczną próżni, $\varepsilon^*(\omega)$ definiowana jest jako zespolona przenikalność dielektryczna, σ_0 natomiast oznacza stało-prądową przewodność próbki (która wyznaczana jest na podstawie pomiarów oporności próbki). Okazuje się, że część rzeczywista zespolonej przewodności $\sigma'(\omega)$ spełnia pewną charakterystyczną zależność opisaną jako uniwersalne doświadczalne prawo relaksacji dielektrycznej A. K. Jonschera [92, 93]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0[1 + (\omega/\omega_0)^n], \quad (3.13)$$

w której rzeczywista składowa przewodności $\sigma'(\omega)$ rośnie monotonicznie wraz ze wzrostem częstotliwości (wg potęgi parametru n którego wartość w przybliżeniu wynosi 0.5), natomiast parametr ω_0 ("onset") określa charakterystyczne przejście od przewodności stałoprądowej do zależności potęgowej (przyjmuje się, że $\sigma'(\omega_0) = 2 \cdot \sigma_0$)

Według koncepcji D. P. Almonda i A. R. Westa [94] parametr ω_0 powinien spełniać rolę częstotliwości przeskoków swobodnych nośników ładunku. Wyznaczenie tego parametru daje z kolei możliwość szacowania koncentracji swobodnych nośników ładunku biorących udział w jonowym przewodnictwie elektrycznym, na podstawie elementarnej teorii dyfuzji, dla procesów dwuwymiarowych [4]:

$$N_c = \frac{4\sigma_0 kT}{\gamma q^2 a^2 \omega_H}, \quad (3.14)$$

gdzie k oznacza stałą Boltzmann'a, q – ładunek nośnika, γ – współczynnik korelacji ruchu nośników, a - elementarną odległość jednego przeskoku, natomiast $\omega_H = \omega_0$.

Aby w pełni poprawnie modelować zależność zespolonej funkcji $\sigma^*(\omega)$ od częstotliwości trzeba wprowadzić odpowiednią postać funkcji relaksacji dielektrycznej $\varepsilon^*(\omega)$. Można tutaj zaproponować kilka wariantów tych funkcji dopasowywanych eksperymentalnie w różnych materiałach. W niniejszej pracy użyto funkcji relaksacji dielektrycznej Cole-Cole [95, 96], która sprawdziła się dobrze w przypadku kilku innych przewodników jonowych:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega/\omega_c)^{1-n}}. \quad (3.15)$$

Wprowadza ona do analizy inne parametry: częstotliwość relaksacji ω_c (która związana jest z częstotliwością ω_0) oraz tzw. "siłę relaksacji" $\Delta\varepsilon$, która określa różnicę pomiędzy granicznymi wartościami części rzeczywistej przenikalności elektrycznej $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ w wysokich ε_∞ i niskich częstotliwościach ε_s . Wprowadzenie tej funkcji spełnia matematycznie wszystkie założenia dotyczące zależności przewodności od częstotliwości przedstawione powyżej.

Powyższe zależności dają możliwość konstrukcji ogólnego elektrycznego modelu obwodu zastępczego dla przewodnika jonowego, który składa się z pojemnościowych i rezystancyjnych elementów C , R oraz stałofazowych CPE (*Constant Phase Element* – oznaczanych literą P) których zespolona pojemność może być wyrażona jako: $C^*(\omega) = A \cdot (j\omega/1Hz)^{n-1}$. Tutaj parametr A elementu CPE został mianowany w faradach, natomiast parametr n determinuje charakterystykę samego CPE : gdy $n = 1$ element P staje się

pojemnością elektryczną, gdy $n = 0$ to przejmuje charakter oporu elektrycznego, gdy $n = 0.5$ wówczas może być uważany za element modelujący efekty dyfuzyjne Warburga.

3.2.3. Jonowe liczby przenoszenia

Jonową liczbą przenoszenia nazywamy stosunek przewodności jonowej do całkowitej przewodności badanego materiału. Uzyskanie informacji o przewodnictwie jonowym i elektronowym badanych materiałów jest bardzo istotne ze względu poznawczego, ale również ze względu na ich potencjalne zastosowanie w urządzeniach elektrochemicznych. Materiał elektrolityczny powinien charakteryzować się bowiem czysto jonowym przewodnictwem, podczas gdy materiały elektrodowe powinny wykazywać przewodnictwo mieszane jonowo – elektronowe. Jonowa liczba przenoszenia definiowana jest jako:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e}, \quad (3.16)$$

gdzie σ_i oznacza wartość przewodności jonowej, a σ_e wartość przewodności elektronowej.

Pomiary liczb przenoszenia są bardzo ważne, a jednocześnie bardzo trudne w realizacji. Jedną z podstawowych metod wyznaczania jonowej liczby przenoszenia jest pomiar siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego, które tworzy się jeśli z obu stron badanej próbki występuje atmosfera o różnych ciśnieniach parcjalnych tlenu, np. czysty tlen i powietrze (21% tlenu). Znając różnicę ciśnień parcjalnych tlenu można wyznaczyć napięcie Nernst'a, które powstaje po obu stronach badanej próbki i powoduje przepływ prądu jonowego [97].

$$E_{th} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (3.17)$$

gdzie: R – stała gazowa, T – temperatura bezwzględna, F – stała Faraday'a, p_1 i p_2 – ciśnienie parcjalne tlenu w pobliżu elektrod po dwóch stronach próbki.

W obecności składowej elektronowej przewodnictwa efektywne napięcie jest niższe i wg teorii Wagnera przedstawia się ona następująco:

$$E_{obs} = \frac{RT}{4F} \int_{p_1}^{p_2} \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln p(O_2), \quad (3.18)$$

a stosunek napięcia mierzonego E_{obs} do teoretycznego napięcia Nernst'a wyznacza jonową liczbę przenoszenia:

$$t_i = \frac{E_{obs}}{E_{th}}. \quad (3.19)$$

Opisana wyżej metoda Wagnera pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego zakłada, że elektrody są idealnie odwracalne, czyli proces przechodzenia tlenu molekularnego z otoczenia do próbki zachodzi bez powstawania niekorzystnych procesów polaryzacyjnych. Obecność tych procesów w znaczący sposób utrudnia uzyskanie prawidłowych wyników pomiarów liczb przenoszenia. Modyfikacja metody Wagnera pomiarów siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego, zaproponowana przez Gorelova zakłada wprowadzenie opornika bocznikującego o znanej wartości oporu R_e [98]. Pomiar natężenia prądu przepływającego przez ten opornik pozwala na wyznaczenie składowej elektronowej przewodności próbki równolegle do pomiaru składowej jonowej w ogniwie stężeniowym. Dalsza modyfikacja zaproponowana przez M. Małysa i in. [99] polega na zastąpieniu opornika zewnętrznym źródłem napięciowym przyłożonym do ogniwa. Dzięki tej modyfikacji, zewnętrznym źródłem napięciowym można kompensować napięcie Nernsta powstające w warunkach znanej różnicy ciśnień parcjalnych tlenu po obu stronach próbki. W wyniku dochodzi do zaniku prądu jonowego płynącego przez próbkę i w efekcie do uniknięcia efektów polaryzacyjnych. Zależność pomiędzy napięciem mierzonym U a natężeniem prądu I to:

$$\frac{E_{th}}{U} - 1 = (R_i + R_\eta) \left(\frac{1}{R_e} - \frac{1}{U} \right), \quad (3.20)$$

gdzie R_η to oporność polaryzacyjna.

Zapisując powyższe równanie w postaci równania liniowego:

$$\frac{E_{th}}{U} - 1 = A \left(\frac{1}{U} \right) + B. \quad (3.21)$$

Po przekształceniach można zapisać, że opór elektryczny przedstawia się stosunkiem:

$$R_e = \frac{A}{B}. \quad (3.22)$$

Korzystając z pomiaru spektroskopii impedancyjnej można wyznaczyć opór całkowity próbki, a następnie składową jonową przewodnictwa:

$$R_{tot} = \frac{R_e R_i}{R_i + R_e}, \quad (3.23)$$

a w kolejnym kroku można wyznaczyć wartość jonowej liczby przenoszenia:

$$t_i = 1 - \frac{R_{tot}}{R_e}. \quad (3.24)$$

Pomiary liczb przenoszenia zostały wykonane na aparaturze Wydziału Fizyki PW [99]. Stosowano ceramiczny uchwyt pomiarowy, w którym próbka miała zapewniony kontakt

z czterema elektrodami (doprowadzenia prądowe i napięciowe prowadzone oddzielnie) oraz uszczelnienie klejem ceramicznym. Stosowano doprowadzenie tlenu z jednej strony próbki, natomiast z drugiej strony próbkę otaczało powietrze atmosferyczne. Zautomatyzowany układ pomiarowy składał się z analizatora Solartron 1260 oraz źródła prądowo-napięciowego Keithley 2400LV i miernika napięcia Keithley 2181A. Do pomiaru ciśnienia parcjalnego tlenu wykorzystano czujniki firmy RAPIDOX.

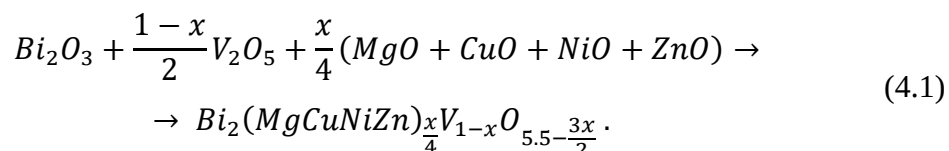
4. Technologia przygotowania próbek i badanie procesu syntezy

4.1. Technologia przygotowania próbek

Polikrystaliczne próbki związku $\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2}$ (oznaczone akronimem HE-BIMEVOX.x) przygotowano metodą reakcji w ciele stałym [100], według procedury opisanej poniżej. Skrócona nazwa zawiera informację o stopniu zastąpienia atomów wanadu atomami podstawieniowymi (wartości parametru x) w procentach, tj.: HE-BIMEVOX.13 to $\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{0.13/4}\text{V}_{0.87}\text{O}_{5.305}$. W tej pracy zastosowano równomolowy stosunek domieszek, tzn. ilość moli poszczególnych domieszek jest zawsze sobie równa dla każdego x. Z uwagi na liczbę występujących domieszek, wartość molowego udziału jednej z nich jest równa jednej czwartej całkowitej liczby moli zastępującej atomy wanadu. Otrzymano szereg składów odpowiadających następującym wartościom parametru x: 0.00, 0.05, 0.07, 0.13, 0.16, 0.19, 0.22, 0.25, 0.27, 0.30.

Procedura przygotowania próbek pomiarowych metodą reakcji w ciele stałym zawiera kilka etapów:

- 1) Odważenie reagentów w odpowiednich proporcjach, zgodnie ze wzorem sumarycznym:



Do syntezy związku użyto tlenków: Bi_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.9%), V_2O_5 (Sigma Aldrich, 99.6%), MgO (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$), CuO (Reachim, $\geq 99\%$), NiO (BDH, $\geq 99\%$), oraz ZnO (POCH, $\geq 99\%$), które uprzednio zostały wysuszone w temperaturze 120°C przez co najmniej 24 godziny.

- 2) Mieszanie odważonych substratów w etanolu (alkohol etylowy 96% cz.d.a. POCH) w planetarnym młynku kulowym. Do mieszania zostały wykorzystane pojemniki i kulki agatowe. Mielenie trwało około 24 godziny w tempie 240 obrotów na minutę. Następnie odparowano etanol w powietrzu, w temperaturze pokojowej do uzyskania sypkiego proszku.
- 3) Synteza związków w piecu laboratoryjnym w powietrzu poprzez wygrzewanie w temperaturze 650°C przez 24 godziny. Proszek podczas syntezy znajdował się

w tyglu platynowym. Tempo grzania (chłodzenia) od temperatury pokojowej do temperatury 650 °C wynosiło około 2 °C/min.

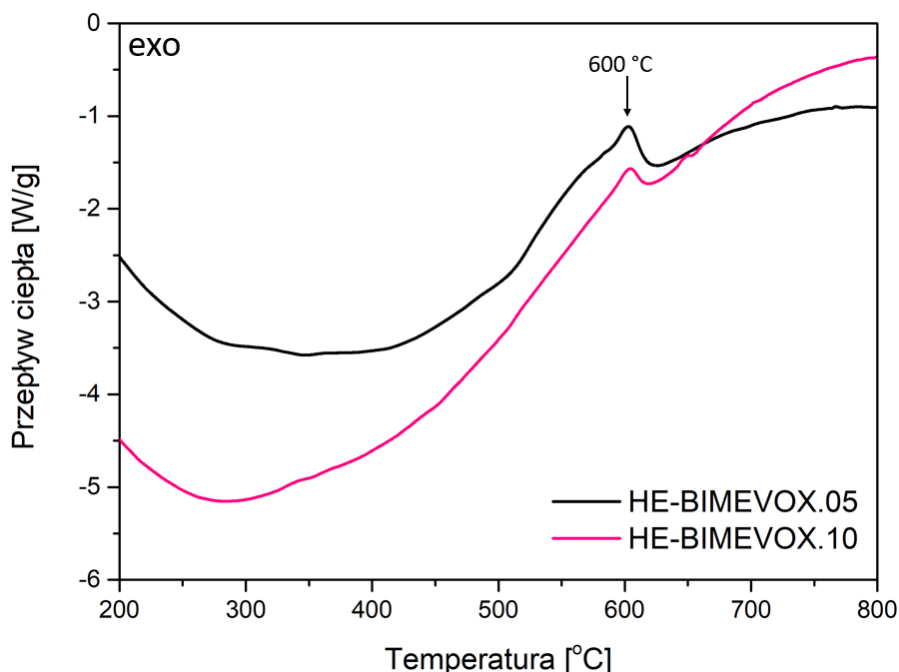
- 4) Mielenie proszku po syntezie przez około 20 godzin w planetarnym młynku kulowym w pojemnikach agatowych w obecności etanolu oraz z dodatkiem glikolu polietylenowego dla ułatwienia formowania pastylek.
- 5) Formowanie pastylek w matrycy o średnicy od 8 do 18 mm (w zależności od przeznaczenia) oraz ściskanie uformowanych pastylek w prasie olejowej pod ciśnieniem około 400 MPa.
- 6) Spiekanie pastylek w temperaturze 800 – 840 °C (840 °C dla $x \leq 0.07$, 820 °C dla $0.10 \leq x < 0.19$, 800 °C dla $x \geq 0.19$) przez 5 godzin. Tempo grzania i chłodzenia wynosiło około 2.5 °C/min.
- 7) Przygotowanie próbek do pomiarów.
 - a. Do badań strukturalnych spieczona pastylka została skruszona ręcznie w moździerzu agatowym.
 - b. Do badań elektrycznych wypolerowano powierzchnię pastylki o średnicy ok. 8 mm i grubości ok. 2 mm (do dokładnych pomiarów z analizą widm impedancyjnych) lub wycięto prostopadłościan o wymiarach około 5 mm x 2 mm x 3 mm i wypolerowane najmniejsze (przeciwległe) powierzchnie (do wyznaczenia przewodności całkowitej w cyklach grzanie-chłodzenie oraz w pomiarach stabilności czasowej przewodności), a następnie napyłono elektrody platynowe na wypolerowane powierzchnie.
 - c. Do badań liczb przenoszenia duża pastylka o średnicy około 15 mm i grubości około 2 mm została wypolerowana, a na płaszczyznach zostały napyłone elektrody platynowe o średnicy około 11 mm, umieszczone symetrycznie względem środka.

4.2. Parametry syntezy

Badanie procesu syntezy HE-BIMEVOX-u przeprowadzono metodą różnicowej analizy termicznej (DTA – *Differential Thermal Analysis*) oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w funkcji temperatury (VT-XRD – *X-Ray Diffraction Variable Temperature*).

Na Rys. 4.1 przedstawiono przykładowe krzywe DTA otrzymane dla *green powders* (zmieszane reagenty) HE-BIMEVOX.05 oraz HE-BIMEVOX.10. Egzotermiczny pik około 600 °C odpowiada pikowi obserwowanemu w macierzystym związku $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, który

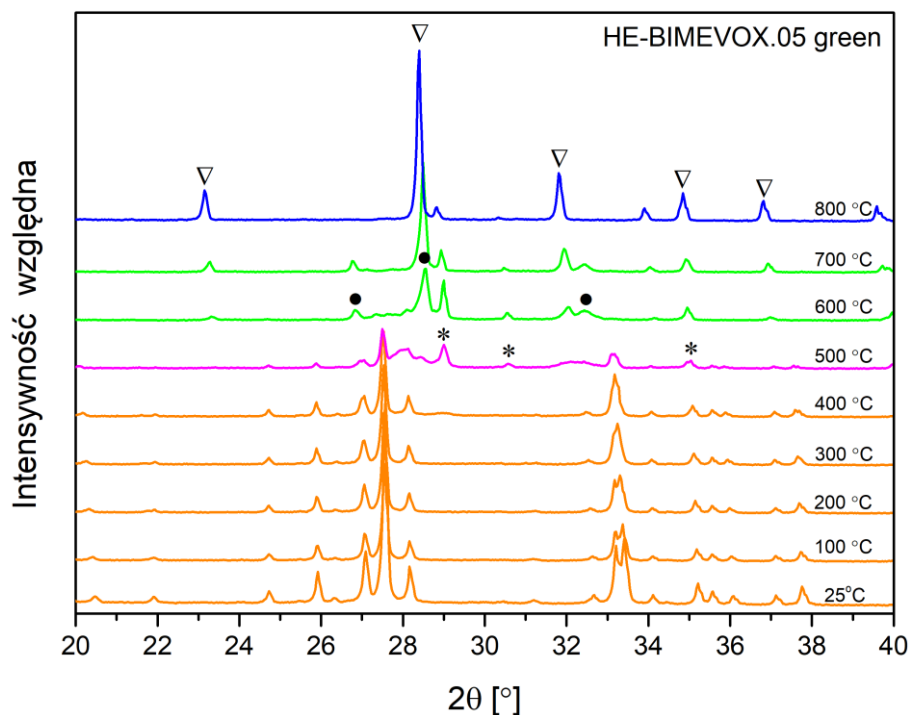
odpowiada reakcji syntezy fazy Auriviliusa [6]. Na podstawie danych DTA, jako temperaturę syntezy wybrano temperaturę 650 °C, powszechnie stosowaną w różnych BIMEVOX-ach [12, 13, 54].



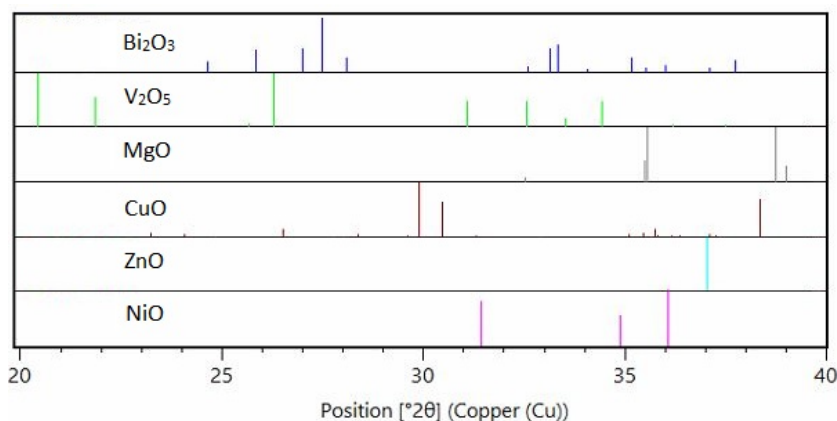
Rys. 4.1 Wykres DTA mieszaniny tlenków (green powders) HE-BIMEVOX.05 i HE-BIMEVOX.10.

Uzupełnieniem badań termicznych procesu syntezy są pomiary dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzone w funkcji temperatury na odważonych reagentach, tzw. *green powders*. Typowe wyniki przedstawiono na przykładzie dwóch próbek: $x = 0.05$ (Rys. 4.2) oraz $x = 0.10$ (Rys. 10.1 – w załączniku).

Na dyfraktogramie mieszaniny tlenków związku HE-BIMEVOX.05 (Rys. 4.2) odpowiadającym temperaturze pokojowej widać proste złożenie dyfraktogramów od poszczególnych reagentów (Rys. 4.3). Proces syntezy BIMEVOX-ów zachodzi wieloetapowo. Najpierw, powyżej 400 °C można zauważyć pojawienie się fazy BiVO_4 (ozn. *), następnie powyżej temperatury 500 °C fazy $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$ oraz $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ (ozn. •), aby otrzymać końcową formę $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (ozn. ▽) powyżej temperatury 600 °C. Wyniki te dobrze korelują się z analizą termiczną, a główny pik DTA w około 600 °C (ozn. ▽) można powiązać z pojawieniem się fazy typu BIMEVOX-u.



Rys. 4.2 Dyfraktogramy rentgenowskie mieszaniny tlenków w proporcji odpowiadającej związkowi HE-BIMEVOX.05 w cyklu grzania z zaznaczonymi charakterystycznymi położeniami pików pochodzących od BiVO_4 (*), $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ (•) oraz $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (∇).



Rys. 4.3 Charakterystyczne położenia pików rentgenowskich dla reagentów badanych HE-BIMEVOX-ów [101].

4.3. Parametry spiekania

Proces spiekania ma służyć uzyskaniu próbek o wysokiej gęstości. W tym celu należy spiekać je w temperaturze bliskiej temperatury topnienia. Ze względu na ograniczenia aparaturowe nie było możliwe bezpośrednie eksperymentalne wyznaczenie temperatury spiekania, więc warunki spiekania wyznaczona była w oparciu o wcześniejsze doświadczenia Zakładu Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki PW w pracy ze związkami rodzimy BIMEVOX oraz o wyznaczoną gęstość próbek na zadowalającym poziomie.

W celu określenia optymalnych warunków spiekania pastylek wykonano pomiary gęstości metodą Archimedes'a. Próbki spiekane w różnych temperaturach i z różnym czasem wygrzewania ważono w powietrzu i w cieczy pomiarowej (użyto Propanolu-2 cz.d.a. (C_3H_7OH) o gęstości 0.786 g/cm^3). Procentową gęstość spieczonych w różnych warunkach próbek przedstawiono w Tabeli 4.1 i Tabeli 4.2. Próbki podzielono na trzy zakresy parametru x . Najwyższa temperatura spiekania występuje dla $x \leq 0.07$ (840°C). Wtedy próbki osiągają oczekiwaną wysoką gęstość ($> 97\%$ gęstości teoretycznej). Następnie, wraz ze wzrostem parametru x maleje temperatura spiekania, przy której próbki osiągają równie wysoką gęstość. W przedziale $0.10 \leq x < 0.19$ ustalono 820°C jako temperaturę spiekania, a dla wyższych wartości parametru x – 800°C . Wszystkie próbki spiekane były przez taki sam czas, czyli 5 godzin.

Tabela 4.1 Procentowa wartość gęstości próbek spiekanych w różnych temperaturach (przez 5 godzin) do wartości gęstości teoretycznej związków HE-BIMEVOX.

Warunki spiekania:	HE-BIMEVOX.07	HE-BIMEVOX.10	HE-BIMEVOX.13
800 °C / 5 godzin	0.967	0.97	0.988
820 °C / 5 godzin	0.977	0.988	0.921
840 °C / 5 godzin	0.986	0.959	0.884

Wygrzewanie dłuższe niż 5 godzin nie poprawiało już wysokiej gęstości próbek (Tabela 4.2), w dodatku czas ten odpowiada optymalnym warunkom spiekania związków z rodziny BIMEVOX-ów badanych wcześniej w Zakładzie Joniki Ciała Stałego.

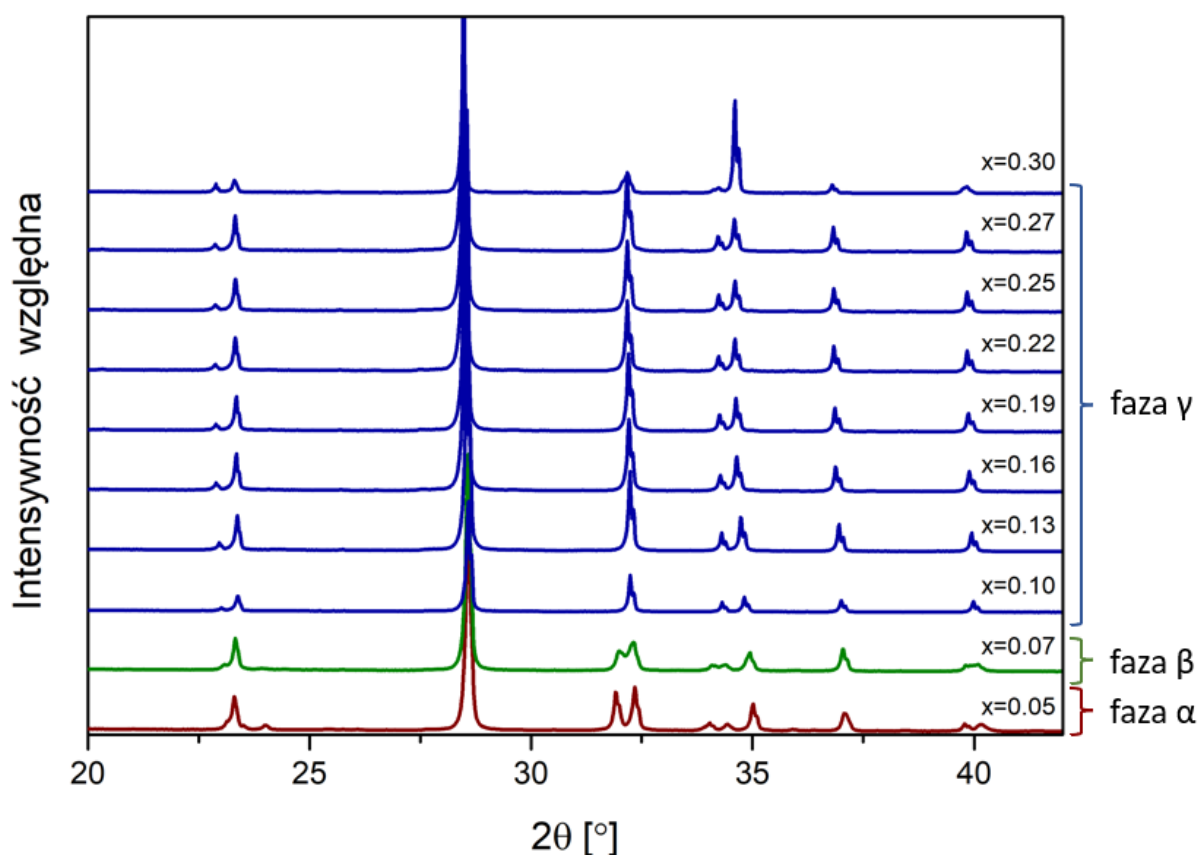
Tabela 4.2 Procentowa wartość gęstości próbek spiekanych przez 1, 5 lub 10 godzin (w temperaturze 820°C) do wartości gęstości teoretycznej związku HE-BIMEVOX.10.

Warunki spiekania:	HE-BIMEVOX.10
820 °C / 1 godzina	0.979
820 °C / 5 godzin	0.988
820 °C / 10 godzin	0.987

5. Struktura krystaliczna HE-BIMEVOX-ów

5.1. Struktura krystaliczna w temperaturze pokojowej

Struktura krystaliczna polikrystalicznego związku o wzorze ogólnym $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{O}_{5.5-3x/2}$ była badana metodą dyfrakcji rentgenowskiej (wszystkie składy: $0.05 \leq x \leq 0.30$) oraz dyfrakcji neutronów (skład HE-BIMEVOX.13). Dyfraktogramy rentgenowskie próbek HE-BIMEVOX. x ($0.05 \leq x \leq 0.30$) w temperaturze pokojowej przedstawione są na Rys. 5.1.



Rys. 5.1 Dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane w temperaturze pokojowej dla różnych składów HE-BIMEVOX.

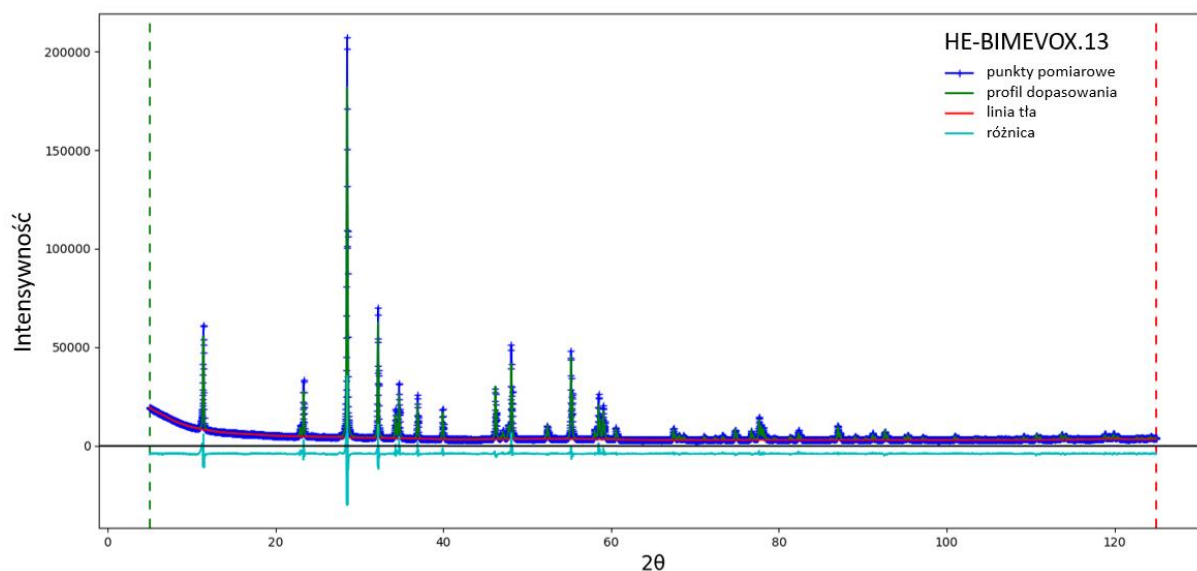
Na Rys. 5.1 można wyodrębnić kilka zakresów faz strukturalnych związku HE-BIMEVOX. Porównanie otrzymanych dyfraktogramów z bazą danych pokazuje, że są one zgodne z odmianami polimorficznymi α , β i γ $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Klasyfikacji faz można dokonać na podstawie obserwacji ewolucji charakterystycznych pików w okolicy $2\theta \approx 32^\circ$. Pojedynczy pik dyfrakcyjny wskazuje, że BIMEVOX występuje w fazie γ , rozdwojony pik wskazuje na fazę β , a podwójny pik w okolicy kąta $2\theta \approx 32^\circ$ sugeruje występowanie BIMEVOX-u w fazie α .

Dla małych wartości parametru x ($0 \leq x \leq 0.05$) domieszkowanie prowadzi do stabilizacji w temperaturze pokojowej jednoskośnej fazy α . Dla $0.05 < x \leq 0.07$ obserwuje się ortorombową

fazę β , natomiast wyższe wartości parametru x ($0.10 \leq x \leq 0.30$) pozwalają uzyskać związek, który występuje w fazie γ w temperaturze pokojowej. W celu określenia parametrów komórki elementarnej HE-BIMEVOX-ów występujących w poszczególnych fazach w analizie Rietvelda skorzystano z początkowych modeli faz α , β , γ BIMEVOX-ów dostępnych w literaturze, które są modyfikacjami warstwowej struktury typu Auriviliusa [8]. Odpowiednie modele struktury krystalicznej zostały dopasowane i udokładnione metodą Rietvelda za pomocą programu GSAS-II. Dyfraktogramy wraz z dopasowaniem i tabele z parametrami komórki elementarnej dla HE-BIMEVOX-ów zamieszczono w załączniku. Poniżej prezentowane są wyniki dla trzech przykładowych HE-BIMEVOX-ów.

Faza γ HE-BIMEVOX-u

Próbka HE-BIMEVOX.13 występuje w tetragonalnej fazie γ , a do dopasowania metodą *Rietvelda* użyto struktury o grupie przestrzennej $I4/mmm$ (Rys. 5.2) [102]. Komórka elementarna przypomina γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, z kationami domieszki umieszczonymi w pozycji wanadu. W warstwie „bizmutowej” obsadzenie pozycji tlenowych jest całkowite, natomiast w warstwie „wanadowej” są dostępne trzy pozycje tlenowe, których obsadzenie jest uzależnione od koordynacji wanadu/domieszki (Tabela 5.1).

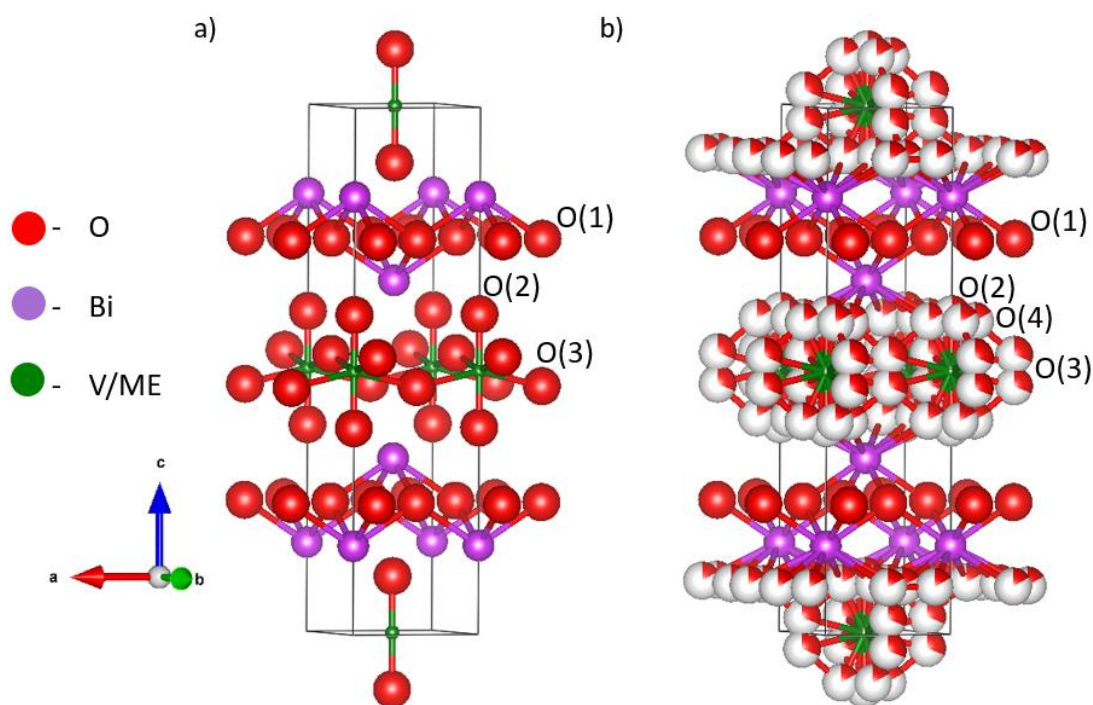


Rys. 5.2 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.13 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna $I4/mmm$).

Tabela 5.1 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.13

γ -HE-BIMEVOX.13						
Atom	Położenie	x	y	z	Obsadzenie	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Bi	4e	0	0	0.16858	1	0.01747
M(V/ME)	2b	0.5	0.5	0	0.87/0.0325	0.0533
O(1)	4d	0	0.5	0.25	1	0.0241
O(2)	4e	0.5	0.5	0.1082	0.311	0.067
O(3)	8g	0.5	0	0.0296	0.32	0.07
O(4)	16n	0.5	0.3034	0.0923	0.172	0.067

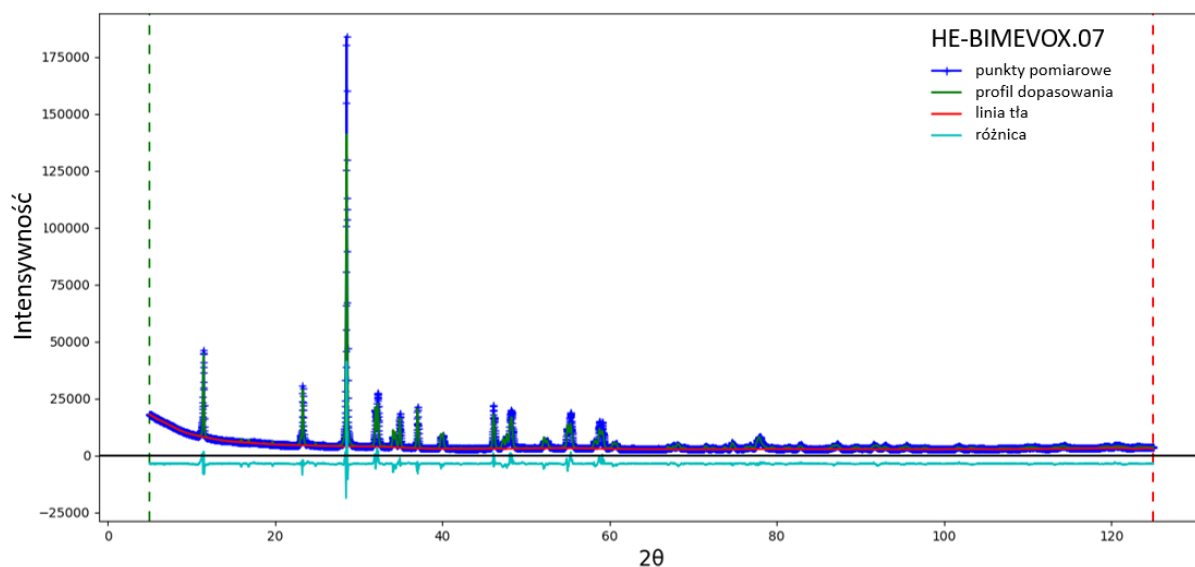
Pozycja O(2) i O(4) wykluczają się wzajemnie, ze względu na bardzo bliskie położenie (co zostało opisane w podrozdziale 2.3.). Rys. 5.3 przedstawia schemat struktury HE-BIMEVOX.13 na podstawie dopasowanego metodą *Rietvelda* modelu struktury krystalicznej: (a) w uproszczonej wersji (bez luk tlenowych) oraz (b) z wszystkimi możliwymi pozycjami tlenowymi (podwójnie rozszczepioną pozycją równikową O(3) i poczwórną rozszczepioną pozycją wierzchołkową O(4)) wraz z określonym przez dopasowanie modelu częściowym obsadzeniem pozycji tlenowych.



Rys. 5.3 Schemat struktury krystalicznej HE-BIMEVOX.13: a) bez luk tlenowych, b) z wszystkimi możliwymi pozycjami tlenowymi (z zaznaczeniem obsadzenia pozycji tlenowych (niepełne kule)).

Faza β HE-BIMEVOX-u

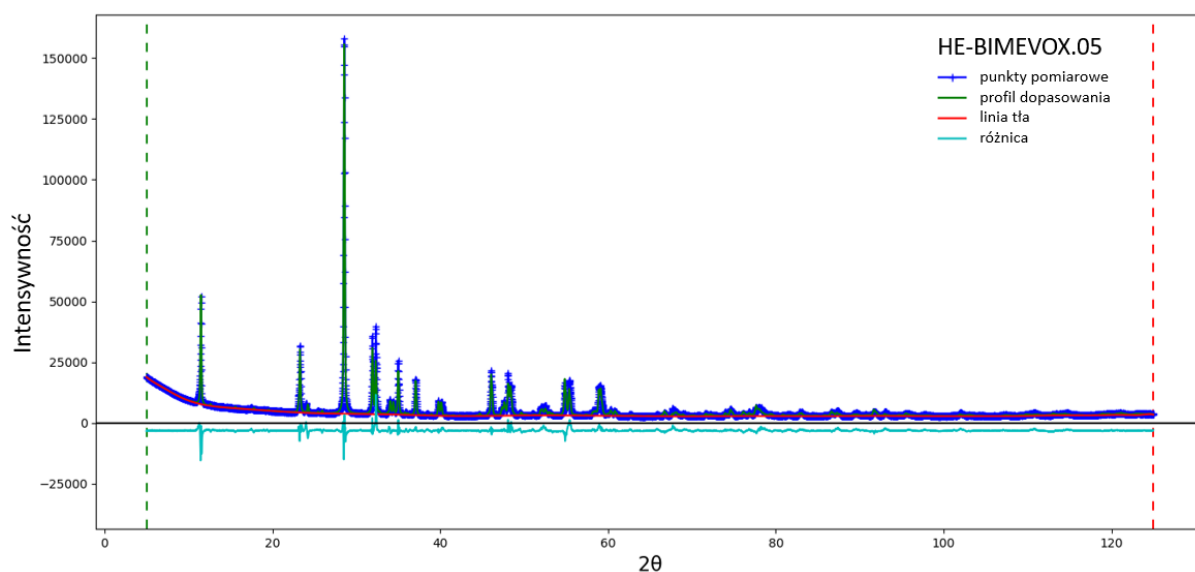
Próbka HE-BIMEVOX.07 występuje w temperaturze pokojowej ortorombowej fazie β , a do dopasowania metodą *Rietvela* użyto struktury o grupie przestrzennej *Amam* (Rys. 5.4) [38]. Komórka elementarna przypomina β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, gdzie pozycja bizmutu oraz wanadu/domieszki jest rozszczepiona. W warstwie „bizmutowej” obsadzenie pozycji tlenowych jest całkowite, natomiast w warstwie „wanadowej” są dostępne trzy pozycje tlenowe, z których O(4) nie jest całkowicie obsadzona (Tabela 10.4 w załączniku), co jest przedstawione na Rys. 5.6 b).



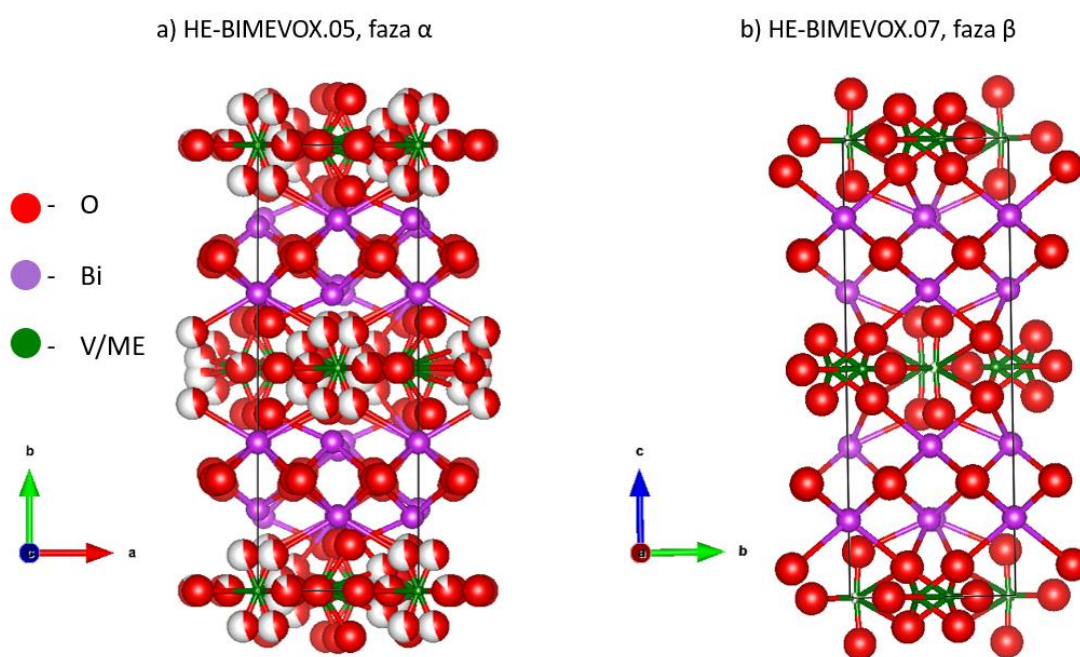
Rys. 5.4 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX-u $x=0.07$ (faza β ortorombowa, grupa przestrzenna *Amam*).

Faza α HE-BIMEVOX-u

W przypadku próbki HE-BIMEVOX.05 występującej w temperaturze pokojowej w fazie α użyto modelu struktury jednoskośnej o grupie przestrzennej *C2/m* (Rys. 5.5) [50]. W warstwie „bizmutowej” pojawiają się cztery pozycje bizmutu i jedna potrójnie rozszczepiona pozycja tlenowa z całkowitym obsadzeniem (Tabela 10.3 w załączniku). W warstwie „wanadowej” występują dwie rozszczepione pozycje tlenowe O(2) i O(3), które nie są całkowicie obsadzone, co jest widoczne na Rys. 5.6 a).



Rys. 5.5 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX-u $x=0.05$ (faza α jednoskośna, grupa przestrzenna $C2/m$).



Rys. 5.6 Schemat struktury krystalicznej: a) HE-BIMEVOX.05 oraz b) HE-BIMEVOX.07.

W wyniku dopasowania modelu struktury krystalicznej oprócz pozycji atomów i ich obsadzenia otrzymano wartości stałych sieci komórki elementarnej. W Tabeli 5.2 zestawiono parametry dopasowania dla trzech omówionych wcześniej związków HE-BIMEVOX.05, HE-BIMEVOX.07 i HE-BIMEVOX.13.

Tabela 5.2 Parametry dopasowania metodą Rietvelda związku HE-BIMEVOX.*x* (*x* = 0.05, 0.07, 0.13) w temperaturze pokojowej.

Skrócona nazwa związku	HE-BIMEVOX.05	HE-BIMEVOX.07	HE-BIMEVOX.13
Faza	α -BIMEVOX	β -BIMEVOX	γ -BIMEVOX
Grupa symetrii	Jednoskośna	Ortorombowa	Tetragonalna
Grupa przestrzenna	<i>C2/m</i>	<i>Amam</i>	<i>I4/mmm</i>
Wymiary stałych sieci	$a = 5.5325 \text{ \AA}$ $b = 15.3671 \text{ \AA}$ $c = 16.8059 \text{ \AA}$ $\beta = 89.95^\circ$	$a = 11.0798 \text{ \AA}$ $b = 5.5866 \text{ \AA}$ $c = 15.4095 \text{ \AA}$	$a = 3.9252 \text{ \AA}$ $c = 15.4927 \text{ \AA}$
Objętość	$1428.827 \text{ \AA}^3$	$953.833 \text{ \AA}^3$	$238.742 \text{ \AA}^3$
Gęstość [g/cm ³]	7.757	8.047	7.704
Współczynnik dopasowania	$R_{wp} = 0.0692$ $R_p = 0.0454$	$R_{wp} = 0.0844$ $R_p = 0.0528$	$R_{wp} = 0.0710$ $R_p = 0.0443$

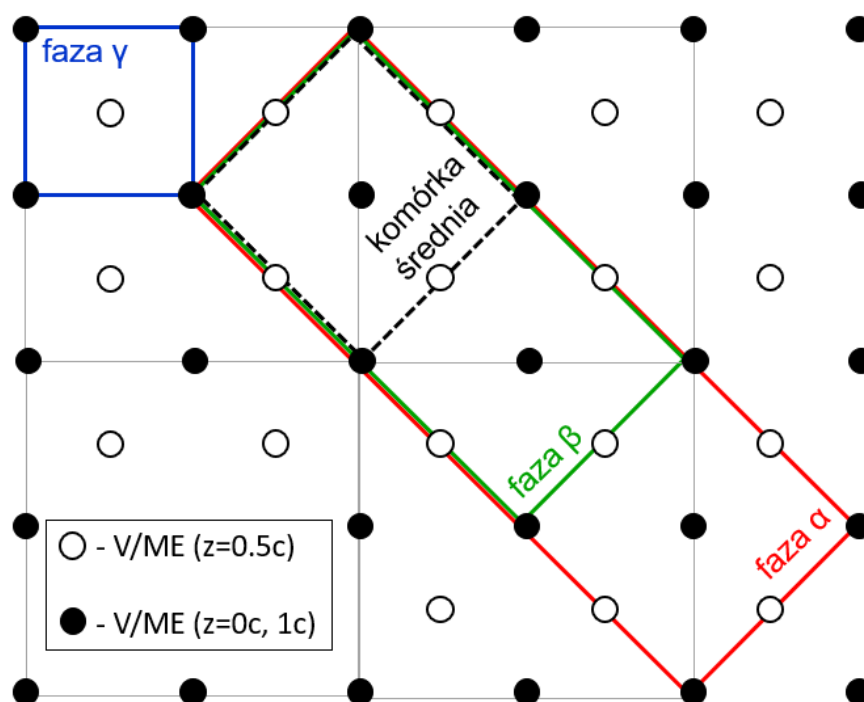
5.1.1. Zmiany parametrów komórki elementarnej w funkcji składu HE-BIMEVOX-u

Rozmiary komórek elementarnych faz α , β , γ , w których występuje HE-BIMEVOX można porównać, gdy zostaną one przeskalowane do jednego uogólnionego modelu komórki średniej (Rys. 5.7), według następujących wzorów:

$$a_{sr} = \frac{c_\alpha \sin \beta}{3}; b_{sr} = a_\alpha \sin \beta; c_{sr} = b_\alpha \quad (5.1)$$

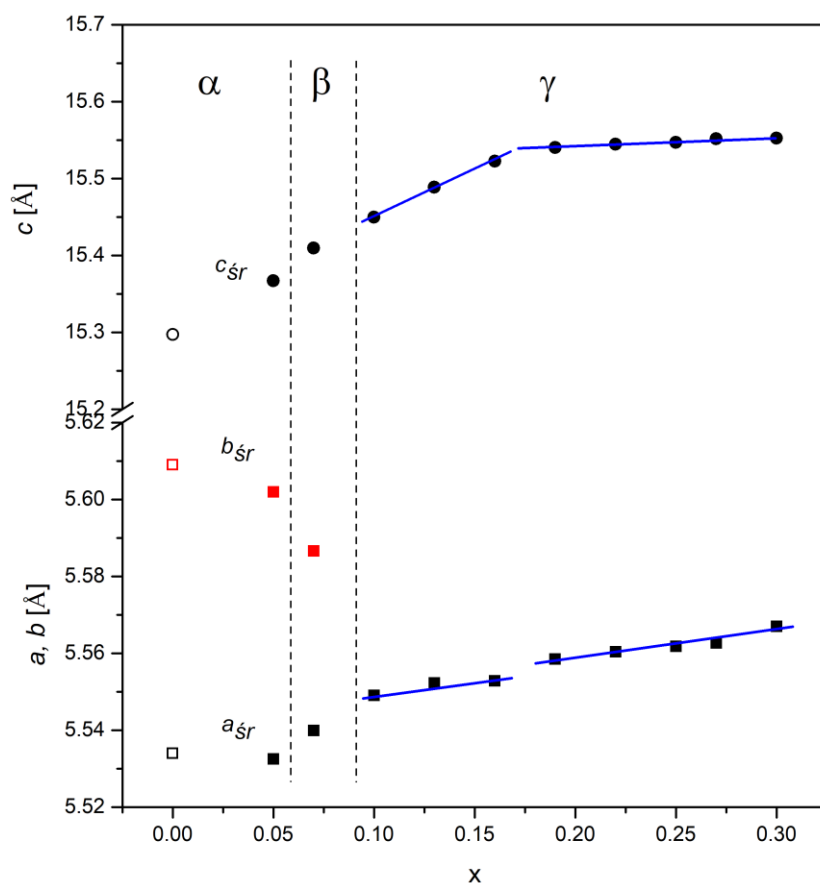
$$a_{sr} = b_\beta; b_{sr} = \frac{a_\beta}{2}; c_{sr} = c_\beta \quad (5.2)$$

$$a_{sr} = b_{sr} = a_\gamma \sqrt{2}; c_{sr} = c_\gamma \quad (5.3)$$

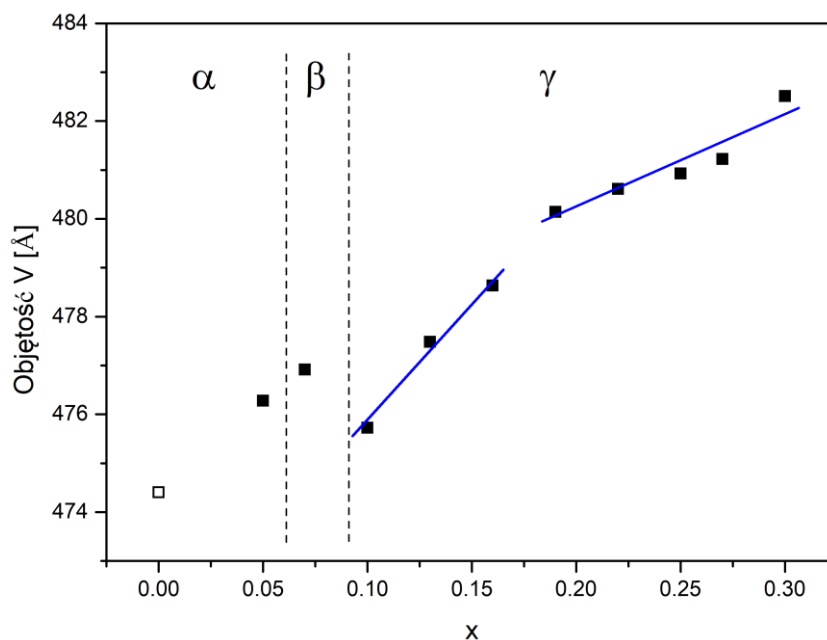


Rys. 5.7 Relacja między odmianami polimorficznymi BIMEVOX-u z zaznaczoną komórką średnią [55].

Parametry a i b określają rozmiar podstawy, natomiast parametr c wysokość komórki elementarnej. Ich zmiany w funkcji składu x są pokazane na wykresie (Rys. 5.8). Wartości średnich parametrów a i b zbliżają się do siebie wraz ze wzrostem parametru x , aż do osiągnięcia struktury tetragonalnej dla $x = 0.10$, gdzie $a = b$. Parametry a i c wykazują monotoniczny wzrost wartości wraz ze wzrostem parametru x . Parametr b początkowo maleje do punktu, gdzie HE-BIMEVOX zmienia strukturę z fazy $\alpha \rightarrow \beta$ i z fazy $\beta \rightarrow \gamma$. Można zauważyć, że przeliczona z parametrów a , b i c objętość komórki elementarnej rośnie, wyłączając punkt $x = 0.10$, który jest graniczny między fazą β i γ (Rys. 5.9). Wzrost objętości komórki elementarnej jest związany z podstawianiem za jony wanadu jonów o większym promieniu jonowym (promień jonowy wanadu V^{5+} $r_V=0.54$ Å, natomiast promienie kationów domieszki: $r_{Mg}=0.57$ Å, $r_{Zn}=0.60$ Å, $r_{Ni}=0.55$ Å, $r_{Cu}=0.57$ Å). Im więcej domieszki w strukturze krystalicznej, tym większy jest średni promień jonowy kationu w warstwie „wanadowej”.



Rys. 5.8 Parametry a , b i c uśrednionej komórki elementarnej w funkcji parametru x HE-BIMEVOX. x .



Rys. 5.9 Objętość uśrednionej komórki elementarnej w funkcji parametru x HE-BIMEVOX. x .

Podstawienie w strukturze BIMEVOX-u wanadu metalem o niższej wartościowości wprowadza luki tlenowe do warstwy „wanadowej”. Wraz ze wzrostem parametru x rośnie liczba luk tlenowych, a tym samym wzrasta też teoretyczna liczba tetraedrów wokół kationu

V/ME (Rys. 2.8). Wierzchołkowa pozycja tlenu O(2) związana jest z otoczeniem oktaedrycznym wokół kationu warstwy „wanadowej” i towarzyszą jej cztery tleny w pozycji równikowej O(3) – brak luk tlenowych wokół danego kationu. Natomiast wierzchołkowa pozycja O(4) związana jest z tetraedrycznym otoczeniem kationu, w którym występują tylko dwa tleny w pozycji O(3) – pojawiają się dwie luki tlenowe. Proces ten może być związany z jednoczesnym ściskaniem warstwy wanadowej, co pozwalałoby na zmniejszenie odstępów między warstwami. Wydaje się, że drugi efekt ściśnięcia jest bardziej dominujący przy wyższych stopniach podstawienia, dla $x > 0.19$. Fakt, że w określonym składzie pojawia się „przejsie” sugeruje, że krytyczny stosunek tetraedrów do oktaedrów musi zostać osiągnięty zanim drugi proces staje się znaczący.

5.1.2. Zakres stabilności wysoko przewodzącej fazy γ

Zakres występowania wysoko przewodzącej tetragonalnej fazy γ HE-BIMEVOX-u jest zbliżony do tego dla klasycznych BIMEVOX-ów z domieszką dwuwartościową. Dolny limit, czyli $x = 0.10$ odpowiada BIMEVOX-om z pojedynczą domieszką, m.in.: BIMGVOX, BIZNVOX, BINIVOX, BICUVOX [12, 13, 43, 103]. Natomiast górny limit jest wyższy niż dla większości klasycznych BIMEVOX-ów, a jednocześnie zbliżony do teoretycznej granicy występowania roztworu stałego dla kationów podstawieniowych o preferowanej geometrii tetraedrycznej [42]. Aby wyliczyć teoretyczny limit należy założyć, że granica występowania fazy BIMEVOX-u występuje, gdy wszystkie jony wanadu występują w koordynacji 4-krotnej. Znając liczbę luk tlenowych przypadających na jeden kation V/ME można wyznaczyć x – limit występowania fazy BIMEVOX-u [42]:

$$N_v = 0.5 + \frac{(5-l)x}{2} = 0.5 + \frac{3x}{2}, \quad (5.4)$$

gdzie l jest stopniem utlenienia kationu domieszki.

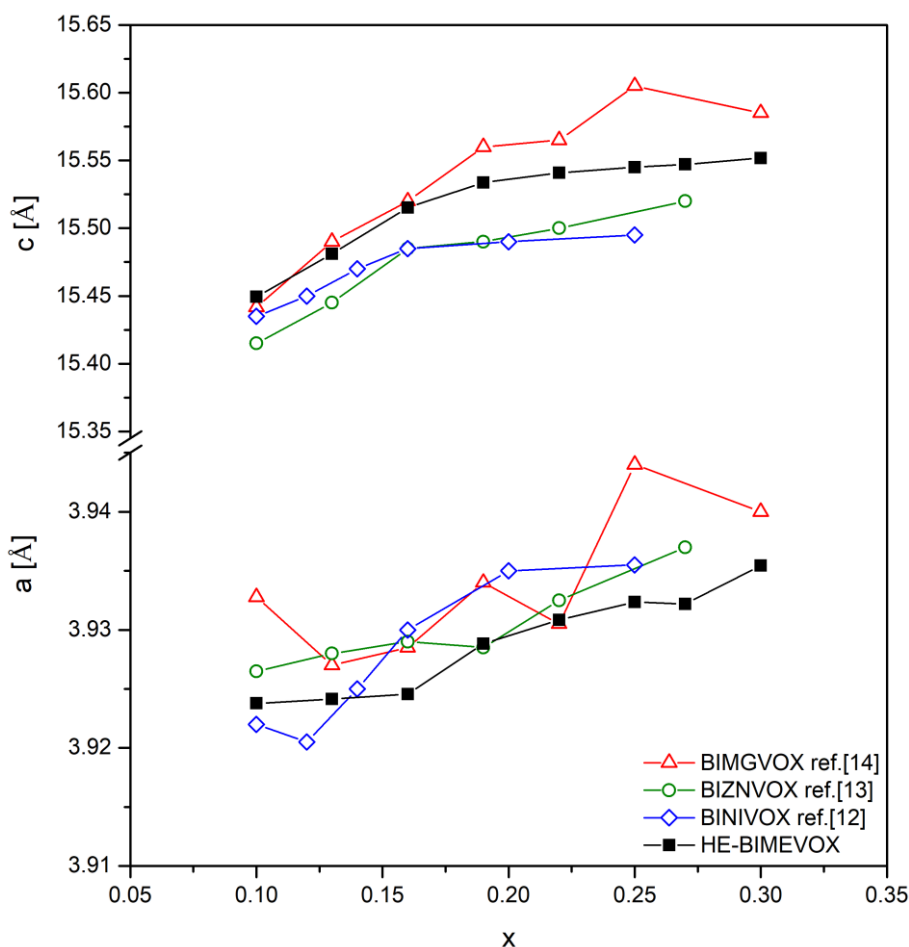
Zakładając, że wszystkie kationy V/ME są w 4-krotnej koordynacji można przyjąć, że $N_v = 1$. Wtedy górna granica stabilności fazy BIMEVOX-u występuje dla $x = 0.33$. Jeśli domieszka preferuje 6-krotną koordynację, to wtedy można założyć, że $N_v = 1 - x$, to znaczy, że wszystkie kationy wanadu znajdują się w 4-krotnej koordynacji, a kationy domieszki pozostają w koordynacji 6-krotnej. W tym przypadku górny limit wynosi $x=0.20$.

W rozpatrywanych przypadkach występują domieszki dwuwartościowe, które występują w koordynacji 4-krotnej lub 6-krotnej. Skoro dla dwóch domieszek limit wynosi $x = 0.20$, a dla $x = 0.33$, to dla układu składającego się z 4 domieszek można spodziewać się wartości

pośredniej, co zostało potwierdzone eksperymentalnie, bowiem na podstawie danych strukturalnych limit HE-BIMEVOX wynosi $x = 0.33$.

5.1.3. Porównanie HE-BIMEVOX z BIMEVOX-ami składowymi

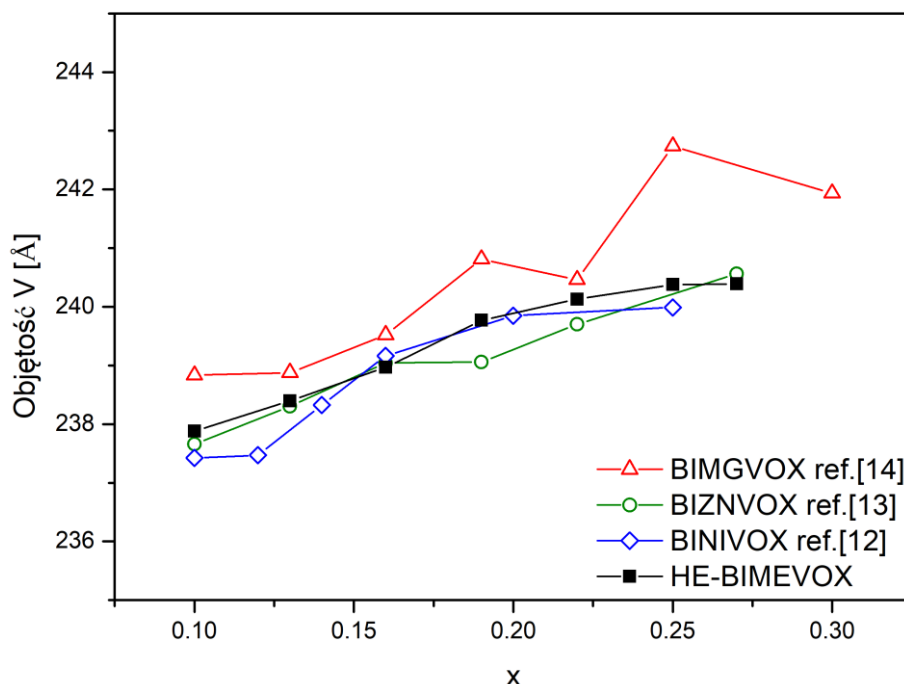
Na Rys. 5.10 przedstawione są parametry komórki elementarnej HE-BIMEVOX oraz BIMEVOX-ów składowych. Parametry wszystkich badanych związków są podobne co do wartości oraz przebiegu zmian w funkcji parametru x .



Rys. 5.10 Parametry a i c tetragonalnej komórki elementarnej HE-BIMEVOX-u oraz klasycznych BIMEVOX-ów (BINIVOX, BIZNVOX, BIMGVOX) [12, 13, 14].

Na tle klasycznych BIMGVOX-u, BINIVOX-u, BIZNVOX-u, (BICUVOX nie został zbadany w szerokim zakresie x) widać, że pole podstawy komórki elementarnej ($a \times a$) γ -HE-BIMEVOX-u jest mniejsze, natomiast wysokość komórki elementarnej (parametr c) jest jedną z wyższych wartości (Rys. 5.10). Może to sugerować, że oktaedry w warstwie „wanadowej” ulegają lekkiemu ściśnięciu u podstawy (w kierunku osi a/b) i rozprężeniu w kierunku osi c . Prowadzi to do obserwacji, że HE-BIMEVOX na tle klasycznych

BIMEVOX-ów ma objętość nieco większą od BINIVOX-u i BIZNVOX-u w większości zakresu x , ale nieco mniejszą od BIMGVOX-u (Rys. 5.11).



Rys. 5.11 Objętość tetragonalnej komórki elementarnej HE-BIMEVOX-u oraz klasycznych BIMEVOX-ów (BINIVOX, BIZNVOX, BIMGVOX) [12, 13, 14].

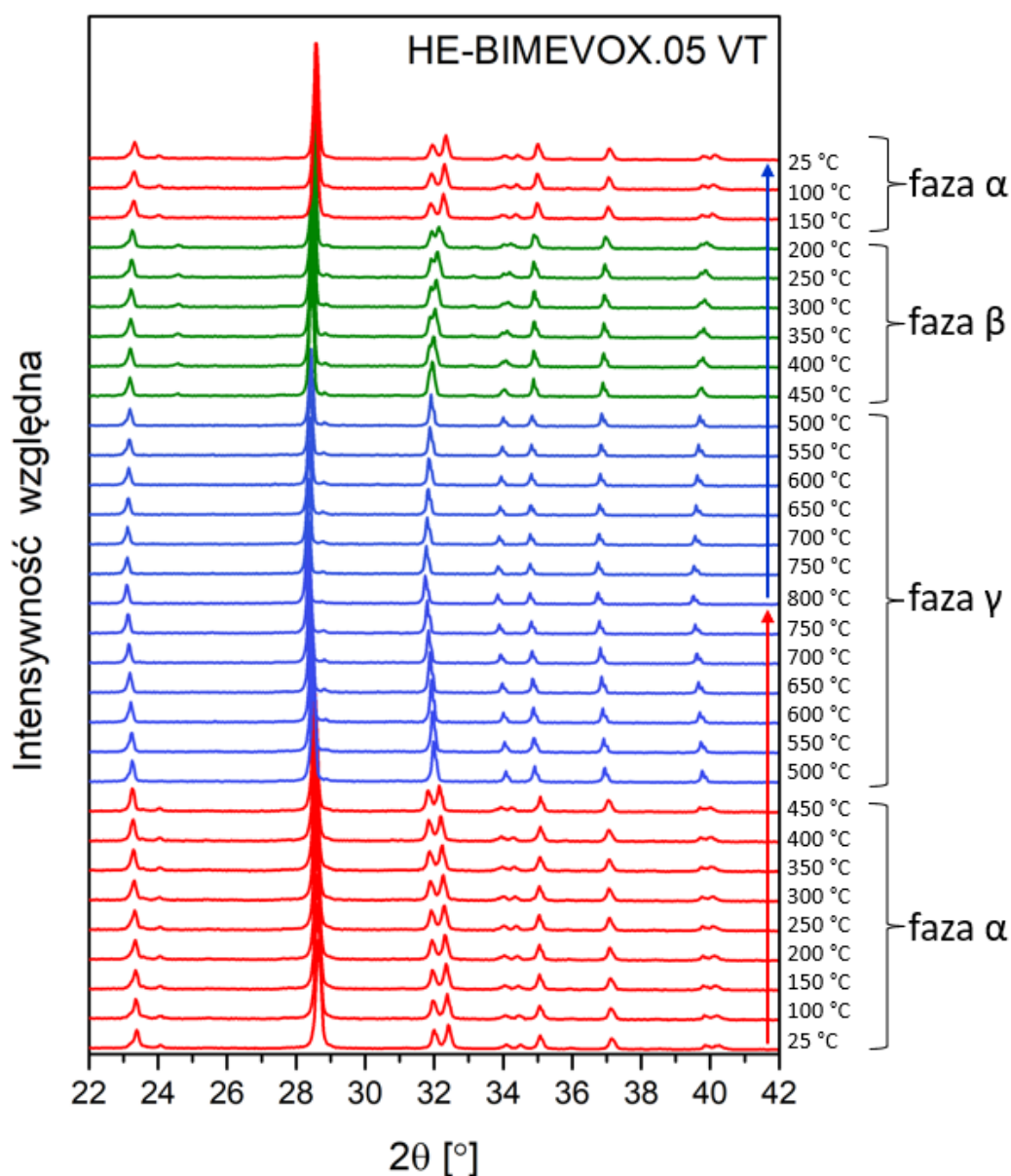
5.2. Zmiany strukturalne w funkcji temperatury

W celu zbadania stabilności poszczególnych faz i zaobserwowania przejść fazowych przeprowadzono pomiary dyfrakcji rentgenowskiej w funkcji temperatury.

5.2.1. Zmiany strukturalne w funkcji temperatury dla HE-BIMEVOX.05

Na Rys. 5.12 przedstawiono dyfraktogramy uzyskane dla próbki HE-BIMEVOX.05 z podziałem na odmiany polimorficzne α , β i γ . Jak wspomniano w podrozdziale 5.1., odmiany polimorficzne można rozpoznać obserwując kształt pików charakterystycznych, w tym pików w okolicy $2\theta \approx 32^\circ$. W temperaturze pokojowej HE-BIMEVOX.05 występuje w fazie α , na co wskazuje podwójny pik w okolicy $2\theta \approx 32^\circ$. Wraz ze wzrostem temperatury zachodzi przejście z jednoskośnej fazy α do tetragonalnej fazy γ (około $450 - 500^\circ\text{C}$), która charakteryzuje się pojedynczym pikiem w okolicy $2\theta \approx 32^\circ$. Podczas grzania nie zaobserwowano fazy β (rozdwójony pik w okolicy $2\theta \approx 32^\circ$). Podczas chłodzenia pomiędzy wysokotemperaturową fazą γ a stabilną w temperaturze pokojowej fazą α zachodzi przemiana pośrednia do

metastabilnej ortorombowej fazy β . Przejście $\gamma \rightarrow \beta$ następuje w temperaturze około 450 °C, a $\beta \rightarrow \alpha$ w temperaturze około 150 °C (Rys. 5.12).

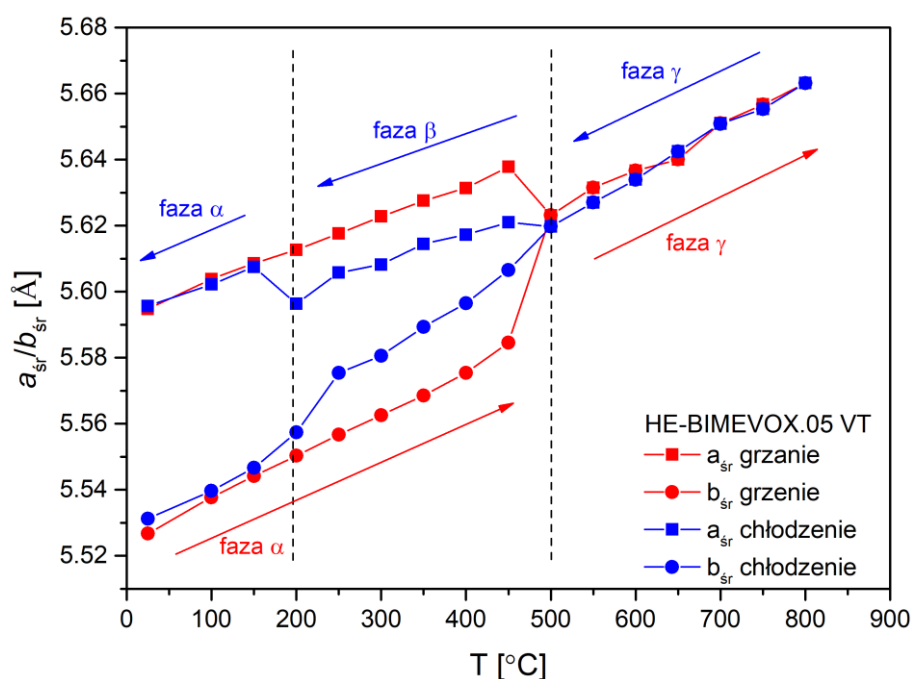


Rys. 5.12 Dyfraktogramy rentgenowskie HE-BIMEVOX.05 w cyklu grzanie – chłodzenie. Kolorami zaznaczono występowanie poszczególnych faz BIMEVOX-u: faza α – czerwony, faza β – zielony, faza γ – niebieski.

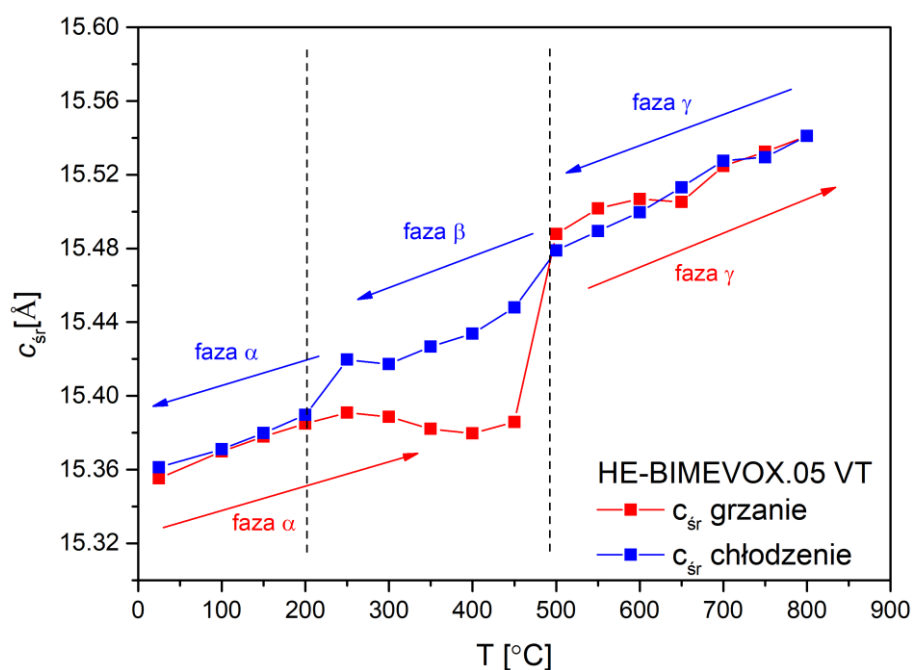
Przejścia fazowe między odmianami polimorficznymi można zidentyfikować poprzez analizę zmian parametrów uśrednionej komórki elementarnej. Na wykresach stałych sieci i objętości komórki elementarnej (Rys. 5.13, Rys. 5.14 i Rys. 5.15) widoczne są przejścia fazowe. Podczas grzania komórka elementarna zmienia strukturę z jednoskośnej α do tetragonalnej γ , co widoczne jest na wykresach a_{sr}/b_{sr} jako skokowa zmiana wymiaru w temperaturze około 450 – 500 °C (Rys. 5.13). W tym samym zakresie temperatur widoczny jest również skokowy wzrost parametru c_{sr} komórki elementarnej (Rys. 5.14). Jednocześnie

obie zależności przekładają się na skokową zmianę objętości komórki (Rys. 5.15). Podczas całego cyklu grzania objętość komórki stale rośnie wraz ze wzrostem temperatury.

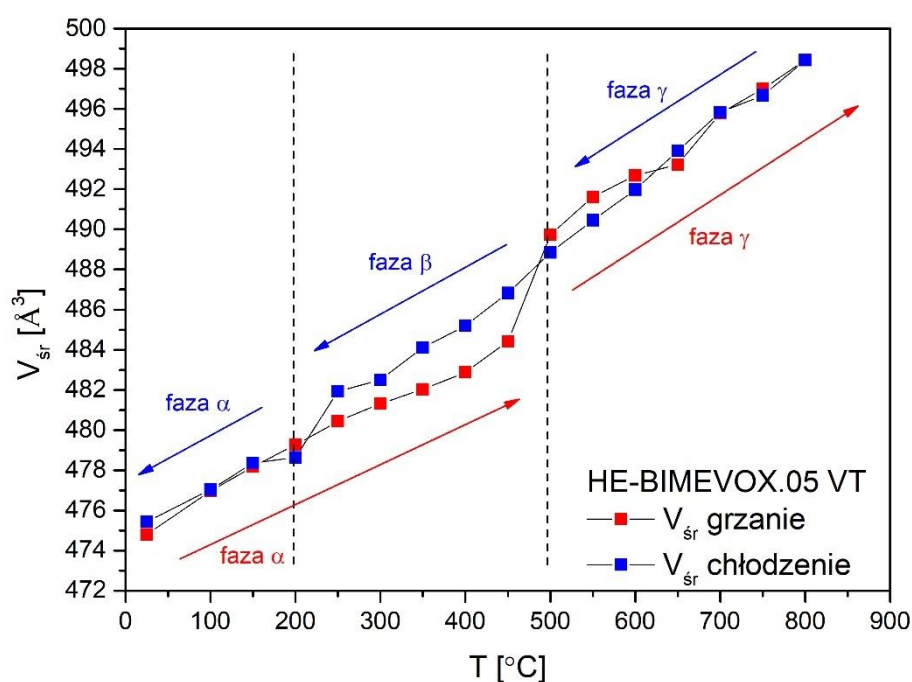
Podczas chłodzenia można zauważyć stały spadek objętości. Wyróżnić przy tym można trzy odcinki w przybliżeniu liniowe na wykresie a_{sr}/b_{sr} oraz c_{sr} , a temperatury, w których obserwuje się skokową zmianę parametrów, odpowiadają temperaturze przejść fazowych. Podczas chłodzenia, wysokotemperaturowa faza γ o strukturze tetragonalnej najpierw przechodzi do ortorombowej fazy β w temperaturze około 500 °C, a następnie do fazy α o strukturze jednoskośnej w temperaturze 150 - 200 °C. Wspomniane przejścia są połączone z obserwowanymi zmianami przewodności całkowitej w funkcji odwrotności temperatury na wykresach Arrheniusa (rozdział 7).



Rys. 5.13 Parametry a i b komórki elementarnej HE-BIMEVOX.05 w funkcji temperatury.



Rys. 5.14 Parametr c komórki elementarnej HE-BIMEVOX.05 w funkcji temperatury.

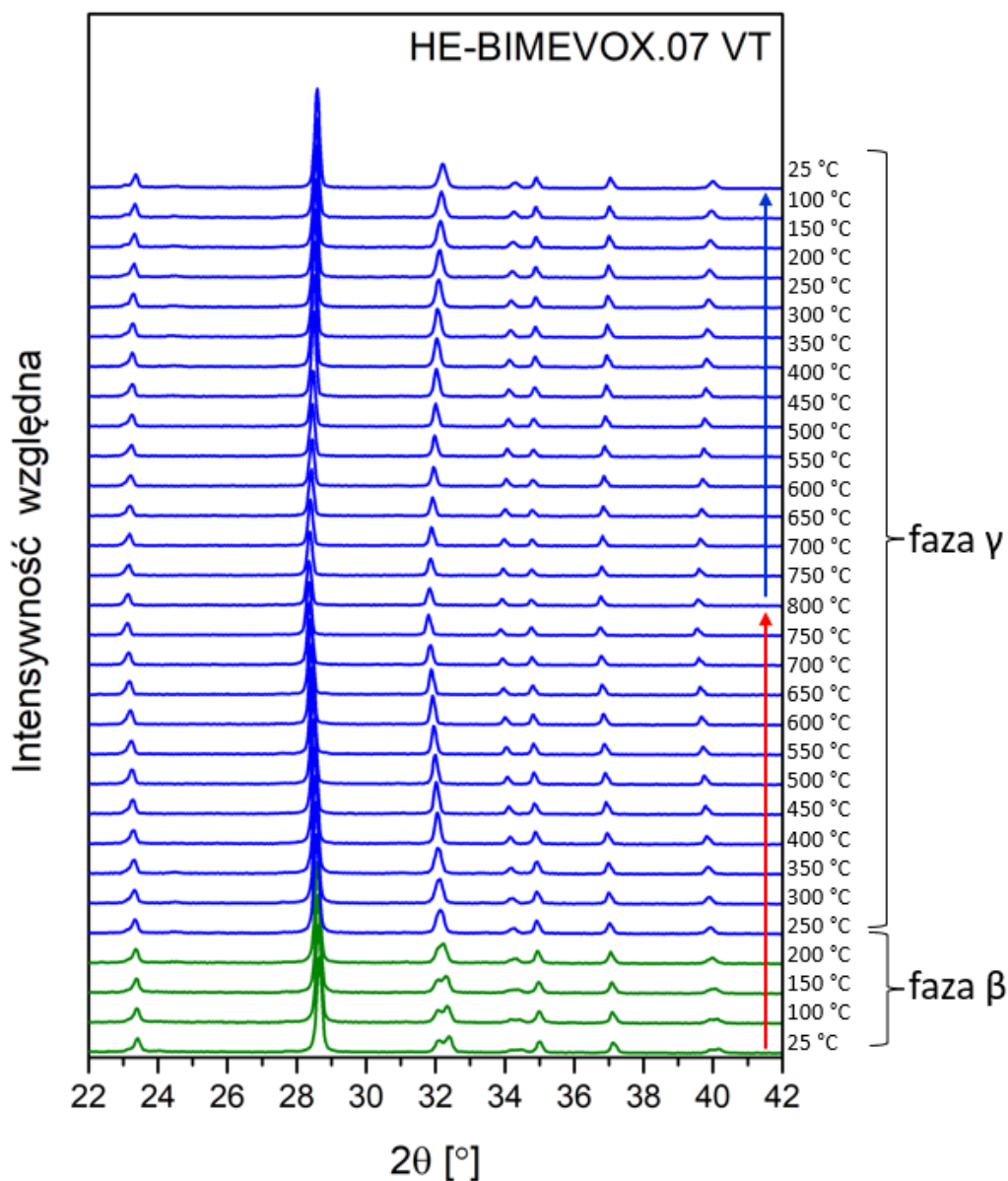


Rys. 5.15 Objętość V komórki elementarnej HE-BIMEVOX.05 w funkcji temperatury.

5.2.2. Zmiany strukturalne w funkcji temperatury dla HE-BIMEVOX.07

Próbka HE-BIMEVOX.07 w temperaturze pokojowej występuje w ortorombowej fazie β . Wraz ze wzrostem temperatury zachodzi przejście z fazy β do tetragonalnej fazy γ (około 200 °C) (Rys. 5.16). Podczas chłodzenia przejście z wysokotemperaturowej fazy γ do fazy β

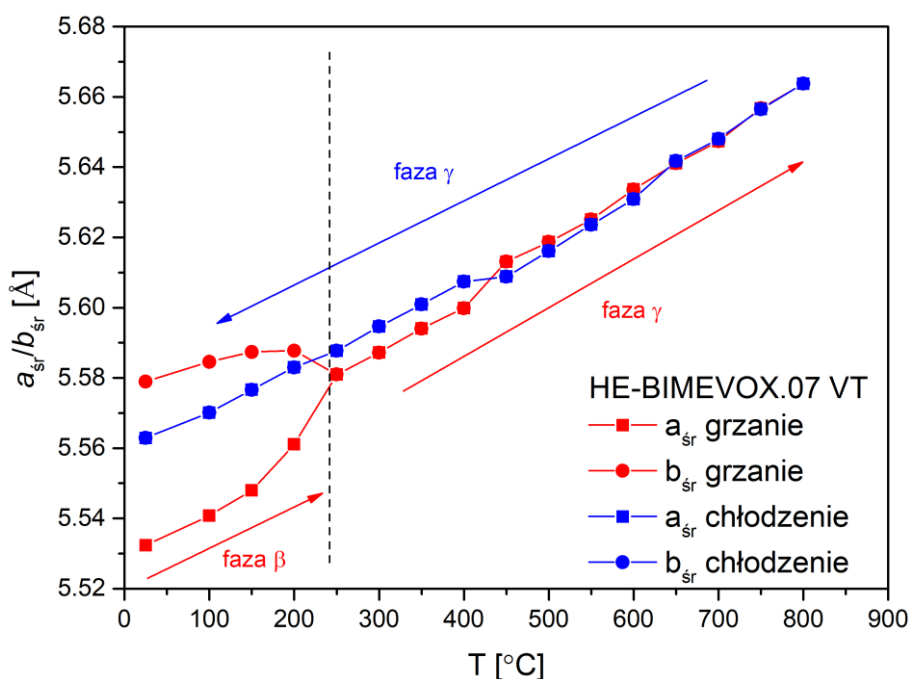
nie jest wyraźnie widoczne. Należy zaznaczyć, że procedura eksperymentalna zadawania temperatury, jej stabilizacji, a następnie pomiaru zapewniała średnie tempo grzania i chłodzenia około 5 °C/min. Brak przejścia fazy γ do β w niskich temperaturach może oznaczać, że tempo to było zbyt wysokie, aby próbka powróciła do stanu początkowego (fazy β) i pozostała w metastabilnej dla temperatury pokojowej fazy γ .



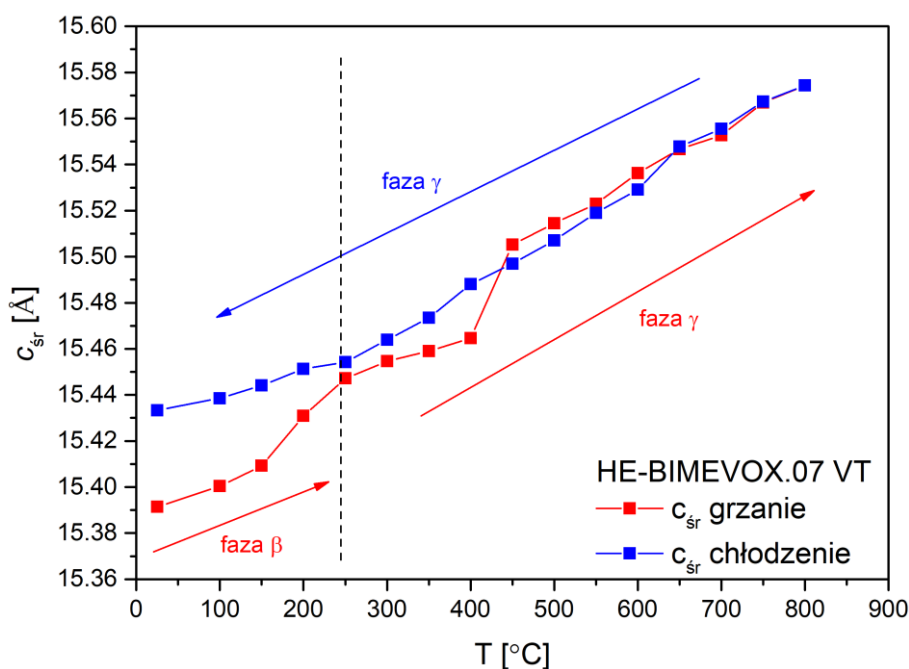
Rys. 5.16 Dyfraktogramy rentgenowskie HE-BIMEVOX.07 w cyklu grzanie – chłodzenie. Kolorami zaznaczono występowanie poszczególnych faz BIMEVOXu: faza β – kolor zielony, faza γ – kolor niebieski.

Na wykresach stałych sieci i objętości komórki elementarnej podczas grzania widoczne jest przejście w temperaturze około 200 – 250 °C z ortorombowej fazy β do tetragonalnej fazy γ (Rys. 5.17, Rys. 5.18 i Rys. 5.19). Dodatkowo w okolicy 400 – 450 °C widoczna jest nieznaczna, ale powtarzalna także podczas chłodzenia, zmiana nachylenia wszystkich

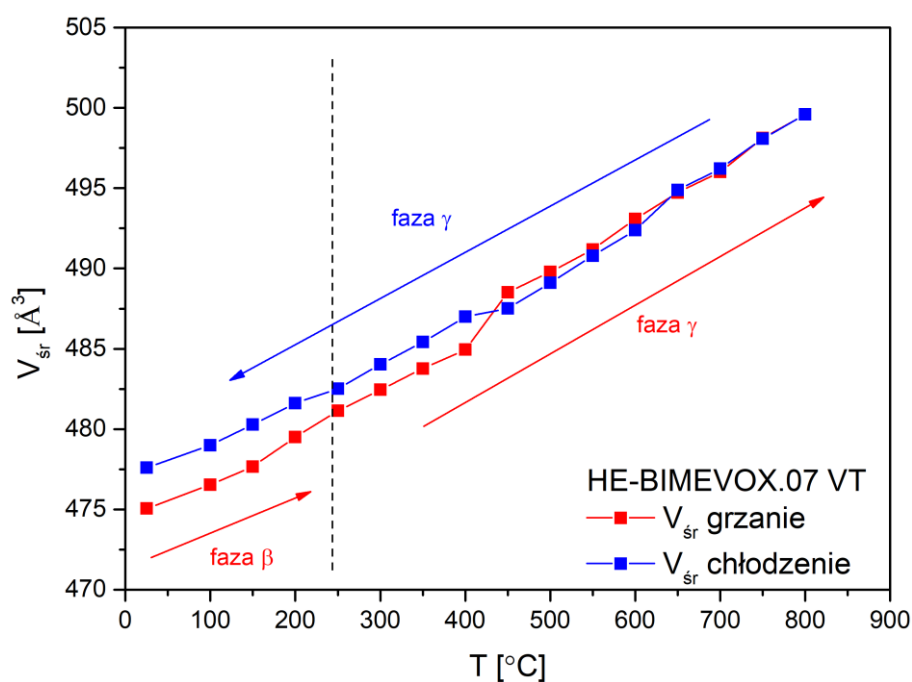
parametrów. Należy podkreślić, że dyfraktogramy rentgenowskie zarówno powyżej jak i poniżej tej temperatury wyglądają podobnie, co oznacza, że zmiana raczej nie zachodzi w podsieci kationowej tylko w anionowej. Badania dyfrakcji neutronów dla wielu próbek BIMEVOX-ów pokazują, że zmiana ta jest związana z przemianą porządek – nieporządek w podsieci tlenowej. Zmiana ta koreluje się z przejściem widocznym na wykresie Arrheniusa (przedstawiony w rozdziale 7).



Rys. 5.17 Parametry a i b komórki elementarnej HE-BIMEVOX.07 w funkcji temperatury.



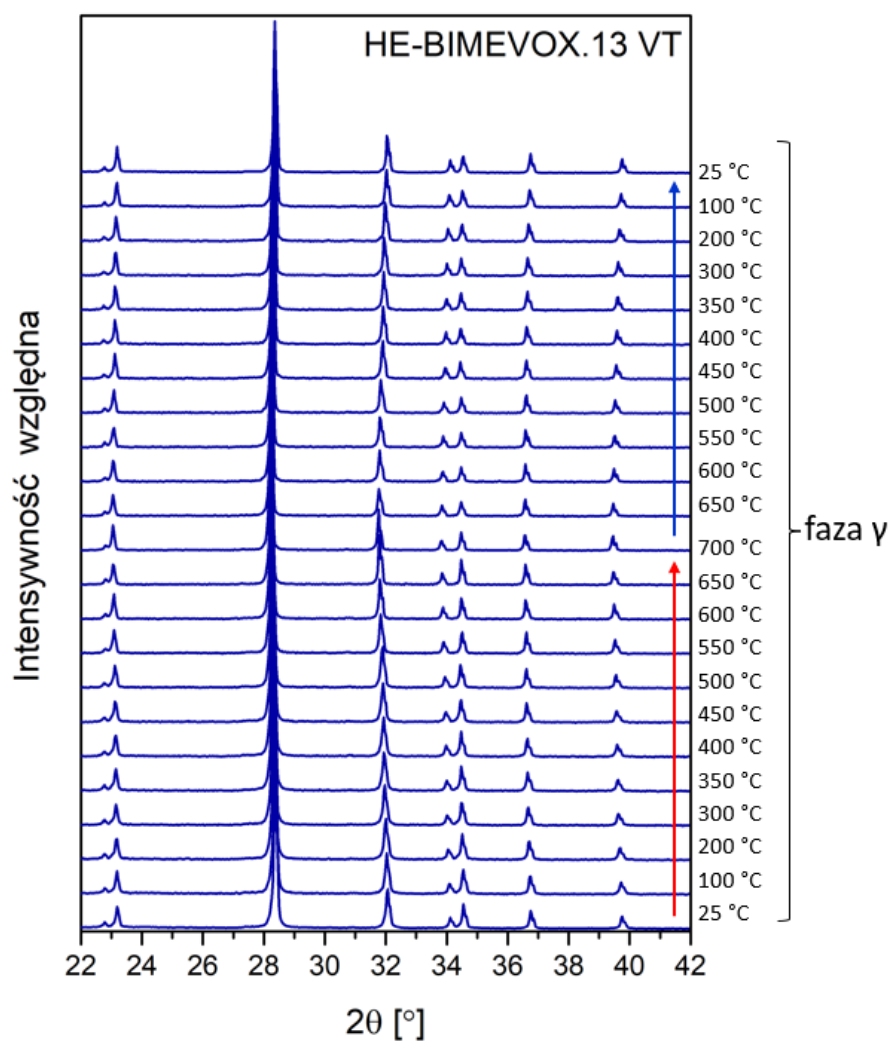
Rys. 5.18 Parametr c komórki elementarnej HE-BIMEVOX.07 w funkcji temperatury.



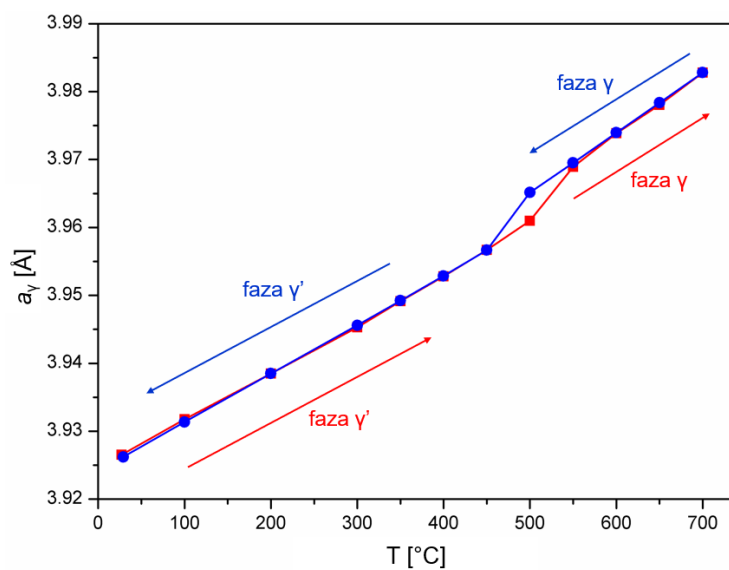
Rys. 5.19 Objętość V komórki elementarnej HE-BIMEVOX.07 w funkcji temperatury.

5.2.3. Zmiany strukturalne w funkcji temperatury dla HE-BIMEVOX.13

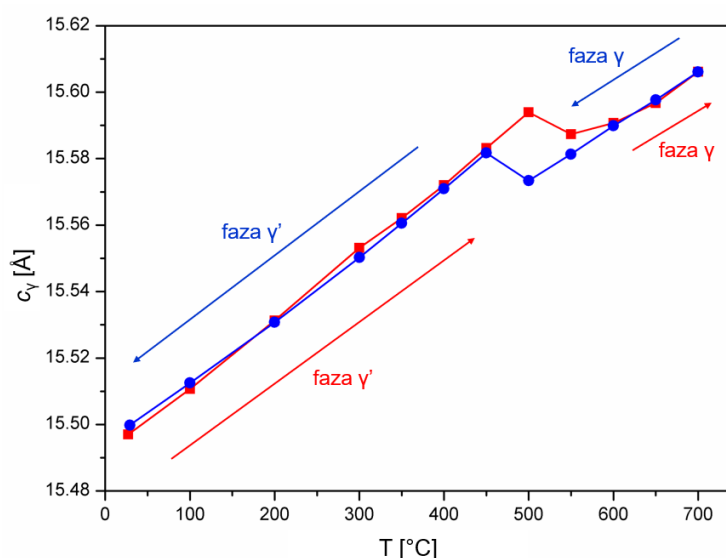
Próbka HE-BIMEVOX.13 w temperaturze pokojowej występuje w tetragonalnej fazie γ i w trakcie wygrzewania zasadniczo nie zmienia się jej struktura krystaliczna. Nie obserwuje się rozszczepienia pików $2\theta = 32^\circ$, ani dodatkowych pików nadstruktury (Rys. 5.20). Zauważalne jest jedynie lekkie przesunięcie pików wraz ze zmieniającą się temperaturą, co ma swoje odzwierciedlenie w zmianach wymiarów komórki elementarnej, co przedstawione jest na wykresach (Rys. 5.21, Rys. 5.22 i Rys. 5.23).



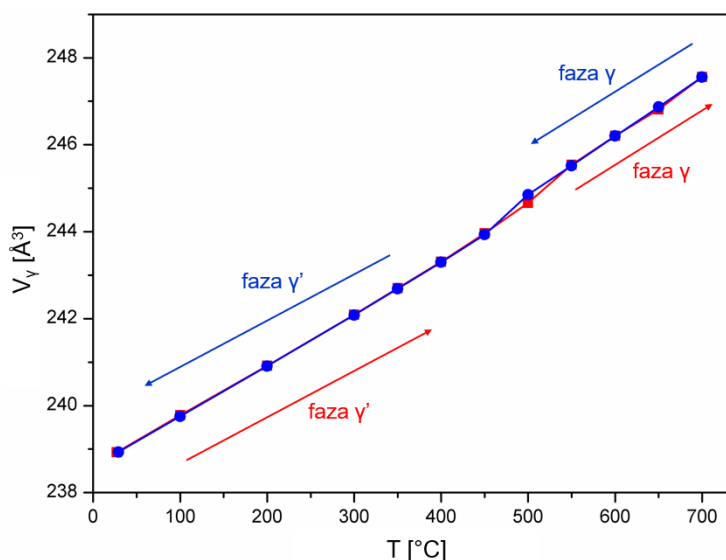
Rys. 5.20 Dyfraktogramy rentgenowskie HE-BIMEVOX.13 w cyklu grzanie – chłodzenie.



Rys. 5.21 Parametr a komórki elementarnej HE-BIMEVOX.13 w funkcji temperatury.



Rys. 5.22 Parametr c komórki elementarnej HE-BIMEVOX.13 w funkcji temperatury.



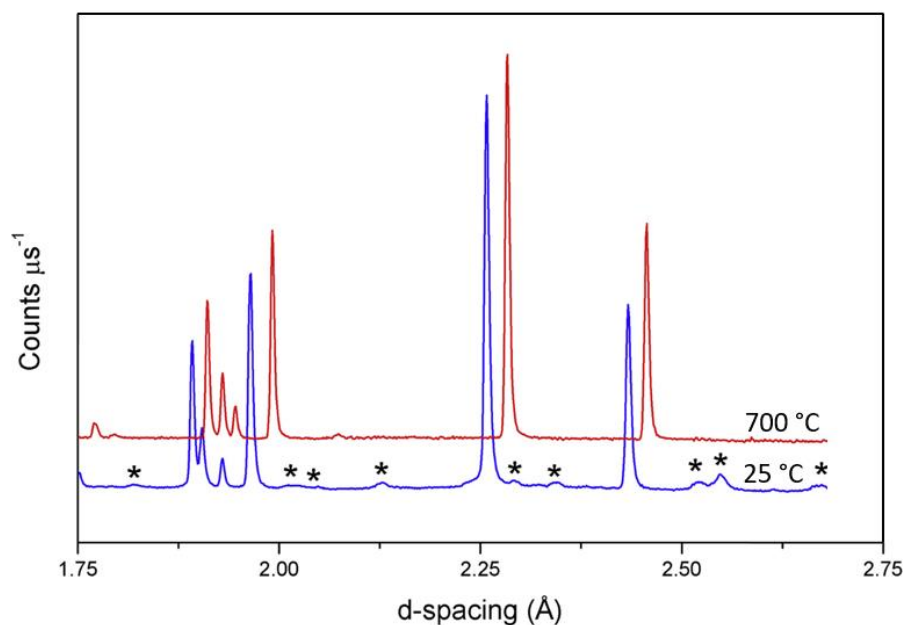
Rys. 5.23 Objętość V komórki elementarnej HE-BIMEVOX.13 w funkcji temperatury.

Te zmiany parametrów a i c kompensują się wzajemnie, tak że ewolucja cieplna objętości komórki elementarnej V wygląda na prawie ciągłą, jedynie z niewielką zmianą nachylenia w temperaturze około 500 °C (Rys. 5.23). Podobnie jak dla składu $x = 0.07$, także dla $x = 0.13$ w temperaturze około 500 °C następuje lekka modyfikacja struktury krystalicznej, która związana jest z rozporządkowaniem się defektów – luk tlenowych. Pomiarzy XRD nie dają możliwości dokładnego modelowania tego uporządkowania. Większa objętość fazy wysokotemperaturowej γ , w porównaniu do oczekiwanej z prostej liniowej ekspansji fazy γ' w temperaturze pokojowej, jest zgodna z większym nieuporządkowaniem fazy γ . Przejście porządek – nieporządek ($\gamma' - \gamma$) jest odwracalne i obserwowane podczas chłodzenia z lekką histerezą termiczną, co widać w zmianach parametrów a i c [104, 105, 44].

5.3. Przejście strukturalne porządek – nieporządek (γ' – γ)

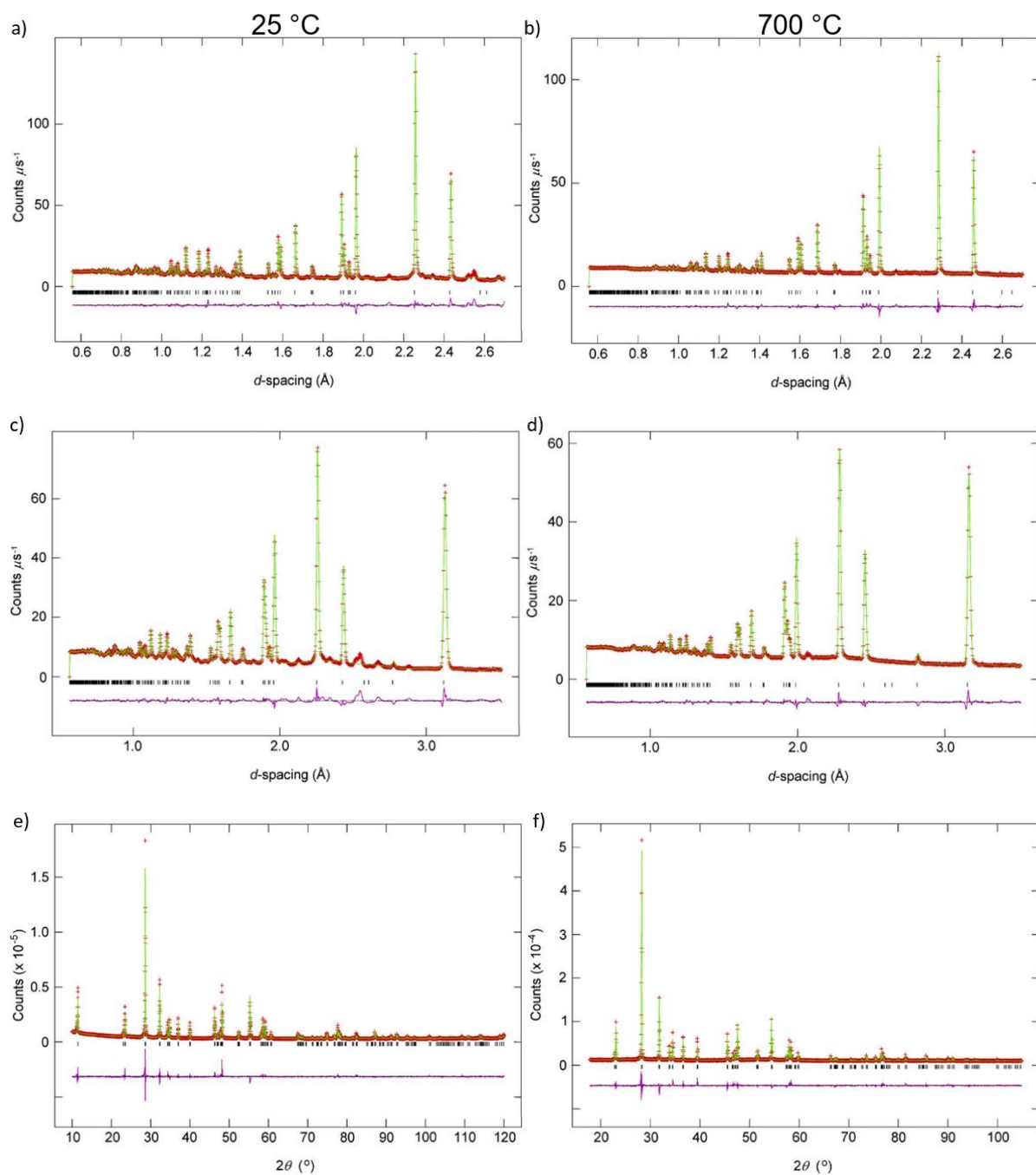
W celu lepszego opisu struktury w podsioci tlenu badania dyfrakcyjne rentgenowskie zostały uzupełnione badaniami dyfrakcji neutronów. Dyfrakcja neutronów zachodzi na jądrach atomów, więc można otrzymać więcej informacji o lżejszych pierwiastkach nawet, gdy w badanym materiale są atomy cięższych pierwiastków, tutaj bizmutu. Niestety, ta metoda nie pozwala na dokładne określenie położenia wanadu, gdyż dla wanadu występuje bardzo mała amplituda rozpraszania spójnego oraz przekrój czynny na rozpraszanie neutronów. Pozostają one niewidoczne na dyfraktogramie neutronowym. Dopiero komplementarna analiza danych zarówno dyfrakcji rentgenowskiej jak i dyfrakcji neutronów umożliwia określenie położenia krystalograficznych wszystkich atomów wchodzących w skład badanego związku HE-BIMEVOX.13.

Wykonano pomiary w funkcji temperatury, przy czym w temperaturze pokojowej (faza γ') oraz w temperaturze 700 °C (faza γ) przeprowadzono dłuższy pomiar, aby przeprowadzić szczegółową analizę i określić różnice strukturalne pomiędzy fazami γ i γ' . Rys. 5.25 przedstawia zestawienie dyfraktogramów: neutronowych nisko kątowych (a, b), neutronowych rozpraszania wstecznego (c, d) oraz rentgenowskich (e, f). Wszystkie wyniki są zaprezentowane z dopasowaniem modelu struktury HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 25 °C (a, c, e) i 700 °C (b, d, f). Jednakże porównując dyfraktogramy i dopasowanie modelu struktury z tym w temperaturze pokojowej widać różnice wcześniej niedostrzegane w dyfraktogramach rentgenowskich. Na Rys. 5.24 widać obecność dodatkowych pików nadstruktury (*), które odwracalnie znikają w temperaturze powyżej 500°C, które świadczą o istnieniu nadstruktury. Ponieważ na dyfraktogramach rentgenowskich nie obserwuje się dodatkowych refleksów, to nadstrukturę widoczną na dyfraktogramach neutronowych należy powiązać z porządkowaniem w podsioci tlenowej.



Rys. 5.24 Dyfraktogramy neutronowe rozpraszania wstecznego HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 25 °C oraz w 700 °C. Gwiazdkami zaznaczono refleksy od nadstruktury.

Porządkowanie się luk tlenowych w niższych temperaturach ma wpływ na właściwości elektryczne i m.in. powoduje spadek przewodności i wzrost energii aktywacji przewodności, co będzie szerzej omówione w rozdziale 7. Uporządkowana faza niskotemperaturowa nazywana jest γ' , jako odpowiednik wysokotemperaturowej nieuporządkowanej fazy γ . Strukturę fazy γ' określono używając modelu tetragonalnej komórki elementarnej nieuporządkowanej fazy γ (Tabela 5.3). Dla danych otrzymanych w obu temperaturach dopasowano ten sam model komórki elementarnej o grupie przestrzennej $I4/mmm$.



Rys. 5.25 Dyfraktogramy neutronowe nisko kątowe (a, b), neutronowe rozpraszania wstecznego (c, d) oraz rentgenowskie (e, f) wraz z dopasowaniem modelu struktury HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 25 °C (a, c, e) oraz w 700 °C (b, d, f). Czerwone plusy to punkty pomiarowe, ciągła zielona linia pokazuje profil dopasowania, a różowa linia poniżej przedstawia różnice między dopasowaniem a danymi pomiarowymi.

Tabela 5.3 Parametry dopasowania metodą Rietvelda HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 25 °C oraz w 700 °C.

Temperatura	25 °C	700 °C
Wzór chemiczny	$\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{0.0325}\text{V}_{0.87}\text{O}_{5.279}$	$\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{0.0325}\text{V}_{0.87}\text{O}_{5.243}$
δ	0.0256	0.0623
Masa	553.70 g mol ⁻¹	553.08 g mol ⁻¹
Typ struktury	Tetragonalna	Tetragonalna
Grupa przestrzenna	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
Parametry komórki elementarnej	$a = 3.92523(3) \text{ \AA}$ $c = 15.4927(2) \text{ \AA}$	$a = 3.98284(5) \text{ \AA}$ $c = 15.6059(2) \text{ \AA}$
Objętość	238.703(6) Å ³	247.557(9) Å ³
Z	2	2
Gęstość (obl.)	7.704 g cm ⁻³	7.420 g cm ⁻³
Jakość dopasowania (współczynniki R)	(a) Neutron backscattering: $R_{\text{wp}} = 0.0294$, $R_p = 0.0434$ $R_{\text{ex}} = 0.0083$, $R_F^2 = 0.1431$ (b) Neutron low angle: $R_{\text{wp}} = 0.0360$, $R_p = 0.0510$ $R_{\text{ex}} = 0.0051$, $R_F^2 = 0.1288$ (c) X-ray: $R_{\text{wp}} = 0.0740$, $R_p = 0.0596$ $R_{\text{ex}} = 0.0147$, $R_F^2 = 0.1352$ (d) Totals: $R_{\text{wp}} = 0.0472$, $R_p = 0.0495$	(a) Neutron backscattering: $R_{\text{wp}} = 0.0158$, $R_p = 0.0227$ $R_{\text{ex}} = 0.0087$, $R_F^2 = 0.1511$ (b) Neutron low angle: $R_{\text{wp}} = 0.0186$, $R_p = 0.0223$ $R_{\text{ex}} = 0.0054$, $R_F^2 = 0.1651$ (c) X-ray: $R_{\text{wp}} = 0.0740$, $R_p = 0.0495$ $R_{\text{ex}} = 0.0270$, $R_F^2 = 0.1670$ (d) Totals: $R_{\text{wp}} = 0.0219$, $R_p = 0.0478$

Porównując parametry struktury występujące w temperaturze pokojowej oraz w 700°C obserwuje się redystrybucję jonów tlenu między różnymi położeniami w strukturze. Obsadzenie pozycji O(2) jest większe w temperaturze pokojowej niż w temperaturze 700 °C, a obsadzenie pozycji O(4) jest większe w 700 °C niż w temperaturze pokojowej. Takie zmiany świadczą o tym, że część jonów wanadu w otoczeniu oktaedrycznym występujących w temperaturze pokojowej zmienia otoczenie na tetraedryczne w temperaturze 700 °C. Pozycja O(2) jest obsadzona w 6-krotnej koordynacji wanadu, natomiast pozycja O(4) w koordynacji 4-krotnej. Występuje również niewielki spadek obsadzenia miejsca O(3) w 700 °C względem wartości otrzymanej w temperaturze pokojowej (Tabela 5.4 i Tabela 5.5), co wskazuje na redukcję kationów wanadu w 700°C w niewielkim stopniu w stosunku do temperatury pokojowej.

Tabela 5.4 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.13 w temperaturze pokojowej.

Atom	Pozycja	x	y	z	Obsadzenie	U _{iso}
Bi	4e	0.0	0.0	0.16885(4)	1.0	0.0224(4)
V	2b	0.5	0.5	0.0	0.87	0.062(2)
ME	2b	0.5	0.5	0.0	0.13	0.062(2)
O(1)	4d	0.0	0.5	0.25	1.0	0.0241(4)
O(2)	4e	0.5	0.5	0.1082(6)	0.311(8)	0.067(2)
O(3)	8g	0.5	0.0	0.0296(3)	0.320(6)	0.070(3)
O(4)	16n	0.5	0.3043(21)	0.0923(4)	0.172(2)	0.067(2)

Tabela 5.5 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 700°C.

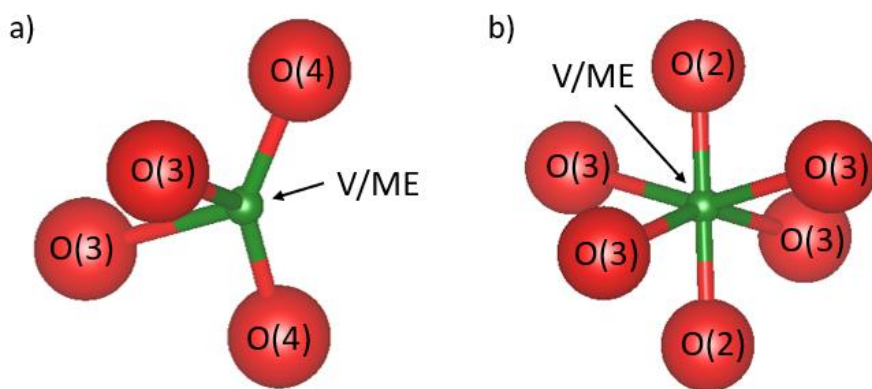
Atom	Pozycja	x	y	z	Obsadzenie	U _{iso}
Bi	4e	0.0	0.0	0.16908(5)	1.0	0.0447(6)
V	2b	0.5	0.5	0.0	0.87	0.185(6)
ME	2b	0.5	0.5	0.0	0.13	0.185(6)
O(1)	4d	0.0	0.5	0.25	1.0	0.0475(6)
O(2)	4e	0.5	0.5	0.1055(5)	0.289(7)	0.076(1)
O(3)	8g	0.5	0.0	0.0306(3)	0.311(7)	0.129(4)
O(4)	16n	0.5	0.3116(17)	0.0929(3)	0.178(2)	0.076(1)

Atomy bizmutu otoczone są czterema piramidalnie ułożonymi atomami tlenu, z czterema krótkimi wiązaniami o długości około 2.3 Å do pozycji O(1). Ten typ asymetrycznej geometrii koordynacyjnej jest typowy dla kationu Bi³⁺, który wykazuje aktywność stechiometryczną wolnej pary elektronowej 6s².

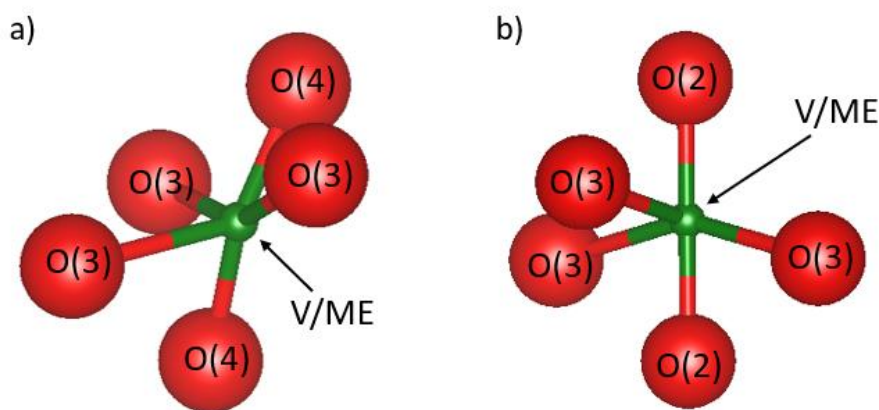
W warstwie wanadowej, jony tlenu są rozmieszczone w trzech różnych położeniach. Położenia O(2) i O(4) są nazywane wierzchołkowymi (apikalnymi) i są powiązane z pojedynczym kationem V/ME (Rys. 2.8). Pozycja O(2) jest położona centralnie nad/pod atomem kationu, natomiast pozycja O(4) jest jej czterokrotnym rozszczepieniem. Obie pozycje znajdują się na tyle blisko siebie, że nie mogą być równocześnie obsadzone. Dodatkowo położenie O(4) występuje w stosunkowo bliskiej odległości do atomów Bi w warstwie bizmutowej, około 2.6 Å. Prowadzi to do silniejszego oddziaływania między warstwami

wanadową i bizmutową. Pozycja O(3) znajdująca się w płaszczyźnie równikowej jest związana z dwoma sąsiednimi atomami V/ME w warstwie wanadowej. Wokół jednego kationu można wyróżnić cztery rozdwojone pozycje O(3).

Jak wspomniano wcześniej, warstwa wanadowa składa się z kationów wanadu (i kationów atomów podstawiających wanad), wokół których tworzy się pewna konfiguracja jonów tlenu. Można wyróżnić dwie główne konfiguracje otoczenia wanadu. Konfiguracja oktaedryczna to taka, w której pozycje wierzchołkowe są obsadzone przez O(2), natomiast pozycje równikowe przez cztery jony O(3) – po jednym z każdego rozdwojonego położenia. W konfiguracji oktaedrycznej atom wanadu jest otoczony sześcioma atomami tlenu (Rys. 5.26 b)). Konfiguracja tetraedryczna powstaje, gdy w położeniu wierzchołkowym występuje tlen w pozycji O(4) oraz dwa atomy tlenu w pozycji O(3) w płaszczyźnie równikowej. W tej konfiguracji atom wanadu otoczony jest czterema atomami tlenu (Rys. 5.26 a)). Możliwy jest również stan pośredni, kiedy to atom wanadu otoczony jest przez pięć atomów tlenu. Powstaje wtedy modyfikacja koordynacji oktaedrycznej z luką tlenową w położeniu równikowym lub modyfikacja koordynacji tetraedrycznej, w której występuje dodatkowy jon tlenu w położeniu równikowym (Rys. 5.27).



Rys. 5.26 a) Konfiguracja 4-krotna (tetraedryczna) oraz b) 6-krotna (oktaedryczna) wanadu/metalu domieszki.



Rys. 5.27 Konfiguracja 5-krotna wanadu powstająca z a) oktaedrycznej oraz b) tetraedrycznej konfiguracji.

Dokładniejsza analiza danych z dyfrakcji rentgenowskiej i neutronów miała na celu określenie położenia i obsadzenia jonów tlenu w warstwie wanadowej oraz wyliczenie procentowego występowania poszczególnych konfiguracji otoczenia wanadu. Zgodnie z wynikami dopasowania modelu struktury pozycje jonów tlenu w warstwie wanadowej nie są w pełni obsadzone. Pozycje O(2) i O(4) nie mogą być zajęte jednocześnie z powodu bardzo bliskiego wzajemnego położenia. Sumaryczne obsadzenie pozycji O(2) i O(4) przypadającej na jeden atom V/ME powinno wynosić 2, co sugeruje, że w pozycjach wierzchołkowych nie występują luki tlenowe. Jeżeli bierzemy pod uwagę tylko dwie koordynacje – oktaedryczną ($O(2) = 1, O(4) = 0$) i tetraedryczną ($O(2) = 0, O(4) = 0.25$), to można na podstawie tych dwóch obsadzeń określić stosunek ich występowania. Jeżeli koordynację tetraedryczną nazwiemy X, a oktaedryczną Z, to:

$$X + Z = 1, \quad (5.5)$$

$$X = F_{O(4)} = 4 \cdot \text{obsadzenie pozycji } O(4), \quad (5.6)$$

$$Z = F_{O(2)} = \text{obsadzenie pozycji } O(2). \quad (5.7)$$

Stąd wprost można wyznaczyć udział poszczególnych koordynacji V/ME.

Maksymalne obsadzenie pozycji O(3) przypadające na jeden atom wanadu wynosi 2. Oznaczałoby to, że każdy atom wanadu jest w koordynacji oktaedrycznej i nie ma luk tlenowych. Rzeczywiste obsadzenie pozycji O(3) przypadająca na jeden atom wanadu jest mniejsza niż 2, czyli w płaszczyźnie równikowej znajdują się luki tlenowe. Aby określić proporcję występowania poszczególnych koordynacji wanadu należy określić powiązania między pozycjami O(2) i O(3) oraz O(4) i O(3).

W koordynacji tetraedrycznej (X) występują 2 położenia O(3), a każde z nich jest współdzielone z sąsiednim kationem, więc na jeden rozpatrywany kation przypada $\frac{2X}{2}$.

W koordynacji oktaedrycznej (Z) występują 4 położenia O(3) dzielone z sąsiednimi kationami, czyli na jeden kation przypada $\frac{4Z}{2}$. Jeśli zsumujemy obsadzenie pozycji O(3) wynikające z występowania przewidywanych dwóch koordynacji otrzymujemy: $\frac{2X}{2} + \frac{4Z}{2} = 1.312$, co daje wartość większą niż otrzymano z dopasowania parametrów struktury (dla temperatury 25 °C). Sugeruje to, że część oktaedrów zawiera luki tlenowe w położeniu równikowym, co powoduje powstanie koordynacji 5-krotnej, oznaczonej jako Y. Z tym założeniem można zacząć rozważania mając na uwadze trzy koordynacje wokół kationu V/ME: 4-, 5- i 6-krotną. Wtedy to:

$$X + Y + Z = 1, \quad (5.8)$$

gdzie

$$X = 4 \cdot \text{obsadzenie pozycji } O(4) = 0.688, \quad (5.9)$$

tak jak w poprzednim przypadku. Otrzymujemy, że

$$Y + Z = 1 - X. \quad (5.10)$$

Korzystając z wartości obsadzenia położenia O(3) otrzymanego w wyniku dopasowania modelu struktury można zapisać, że:

$$\frac{2X}{2} + \frac{3Y}{2} + \frac{4Z}{2} = 1.28. \quad (5.11)$$

gdzie 1.28 to obsadzenie O(3) przypadająca na jeden kation. Otrzymujemy układ równań:

$$\begin{cases} X = 4 \cdot \text{obsadzenie pozycji } O(4) \\ Y + Z = 1 - X \\ 1.5Y + 2Z = 1.28 - X \end{cases} \rightarrow \begin{cases} X = 0.688 \\ Y = 0.064 \\ Z = 0.248. \end{cases} \quad (5.12)$$

Z tego otrzymujemy informację o procentowym udziale różnych koordynacji kationów V/ME w temperaturze pokojowej próbki HE-BIMEVOX.13, co przedstawiono w tabeli (Tabela 5.6).

Analogiczne obliczenia wykonano dla tej samej próbki HE-BIMEVOX.13 również w temperaturze 700 °C. W Tabeli 5.6 zebrano m.in. wyniki obliczonych procentowych zawartości 4-krotnej, 5-krotnej i 6-krotnej koordynacji kationów w warstwie „wanadowej”.

Widoczne są różnice w obsadzeniu poszczególnych pozycji tlenowych, a w szczególności widać, że w wysokich temperaturach maleje udział 6-krotnej koordynacji kationów. Zauważony zwiększony udział 4- i 5-krotnej koordynacji kosztem 6-krotnej koordynacji wraz ze wzrostem temperatury koreluje się z większą niestechiometrią, czyli większą wartością parametru δ w 700 °C niż w temperaturze pokojowej. Sugeruje to redukcję wanadu z V^{5+} do V^{4+} , co jest to obserwowane również w innych BIMEVOX-ach [45, 46].

Tabela 5.6 Obsadzenie poszczególnych położeń tlenu przypadająca na jeden kation V/ME, procentowa zawartość 4-krotnej (X), 5-krotnej (Y) i 6-krotnej (Z) koordynacji w warstwie wanadowej, parametr δ oraz ładunek efektywny Z_{eff} dla HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 25 °C oraz 700 °C.

	25 °C	700 °C
$F_{O(2)}$	0.622	0.578
$F_{O(3)}$	1.28	1.244
$F_{O(4)}$	1.376	1.424
X (4-krotna koordynacja)	68,8%	71,2%
Y (5-krotna koordynacja)	6,4%	8,8%
Z (6-krotna koordynacja)	24,8%	20,0%
δ	0.026	0.062
Z_{eff}	4.938	4.964

Ładunek efektywny wanadu

Jak wspomniano wcześniej, obserwowana liczba luk tlenowych w HE-BIMEVOX.13 jest większa niż zakładana teoretyczna wartość, co określa parametr $\delta=0.026$ w temperaturze pokojowej:

$$\delta = 5.5 - \frac{3x}{2} - 2 - (F_{O(2)} + F_{O(3)} + F_{O(4)}). \quad (5.13)$$

Wartość 5.5 to zawartość tlenu bez luk tlenowych w materiale macierzystym, $\frac{3x}{2}$ wynika z podstawienia wanadu w stopniu x atomami domieszki na drugim stopniu utlenienia, 2 oznacza liczbę tlenów, które są w warstwie bizmutowej, która z założenia nie jest zdefektowana, natomiast czynnik $(F_{O(2)} + F_{O(3)} + F_{O(4)})$ wynika z dopasowań. Na tej

podstawie otrzymujemy informację o tym, jaka część wanadu uległa redukcji $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$. W temperaturze 700 °C wartość $\delta = 0.062$, co jest wartością wyższą niż w temperaturze pokojowej.

Prowadząc dalszą analizę można wyznaczyć średni ładunek wanadu Z_{eff} , który wyraża się wzorem:

$$Z_{eff} = \frac{2(F_{O(2)} + F_{O(3)} + F_{O(4)}) - (2 + 2x)}{1 - x} \quad (5.14)$$

gdzie odjęta w liczniku wartość $(2+2x)$ jest wartością bezwzględną ładunku warstwy wanadowej oraz ładunkiem związanym z kationami podstawieniowymi (tu $x=0.13$). Średnie ładunki wanadu wynoszą odpowiednio 4.938 oraz 4.864 dla temperatury pokojowej oraz 700 °C.

Porównując wyliczone parametry δ i Z_{eff} dla HE-BIMEVOX.13, BIMGVOX.10, BIZNVOX.10 i BINIVOX.10 można zauważyć, że mimo, że wanad w obecności Zn^{2+} i Ni^{2+} nie redukuje się (ujemne wartości δ i Z_{eff} większe od 5 sugeruje nadmiar tlenu w stosunku do stechiometrycznego wzoru), to jednak gdy te pierwiastki są składnikami wielokrotnego domieszkowania HE-BIMEVOX-u redukcja wanadu $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ zachodzi, podobnie jak w przypadku domieszkowania samym Mg^{2+} .

Tabela 5.7 Efektywny ładunek wanadu Z_{eff} oraz parametr δ występujący we wzorze $Bi_2ME_xV_{1-x}O_{5.5-(3x/2)-\delta}$ obliczone dla związków HE-BIMEVOX, BIMGVOX.10 [14], BIZNVOX.10 [14] i BINIVOX.10 [102].

Nazwa skrócona	δ	Z_{eff}
HE-BIMEVOX.13	0.026	4.938
BIMGVOX.10	0.040	4.911
BIZNVOX.10	-0.032	5.071
BINIVOX.10	-0.002	5.004

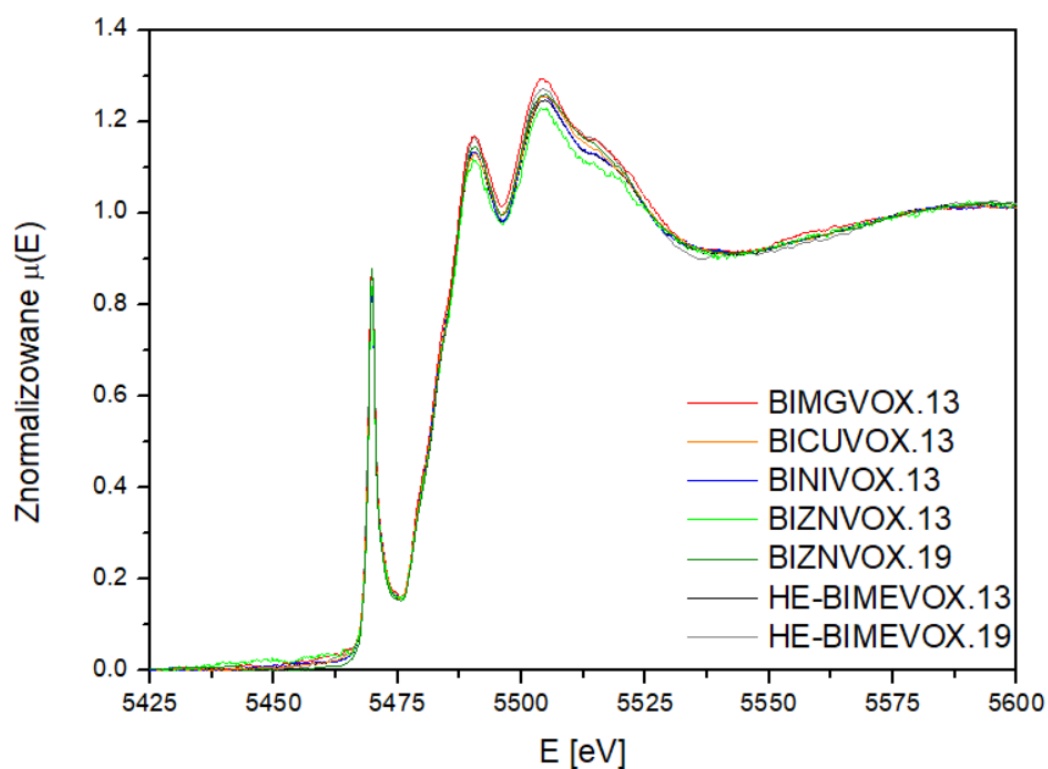
6. Lokalna struktura BIMEVOX-ów

Mechanizmy przewodnictwa w przewodnikach jonowych mają ścisły związek z lokalną strukturą sieci krystalicznej. Może być ona zdefektowana np. przez zmianę wartościowości kationów czy wprowadzenie domieszki. Liczba koordynacyjna, czyli liczba atomów otaczających atom centralny może zmieniać się pod wpływem wielu czynników. W BIMEVOX-ach jon wanadu może się redukować z $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ zmieniając liczbę otaczających go jonów tlenu. Podobnie, wprowadzenie domieszki ma wpływ na lokalne otoczenie jonów wanadu.

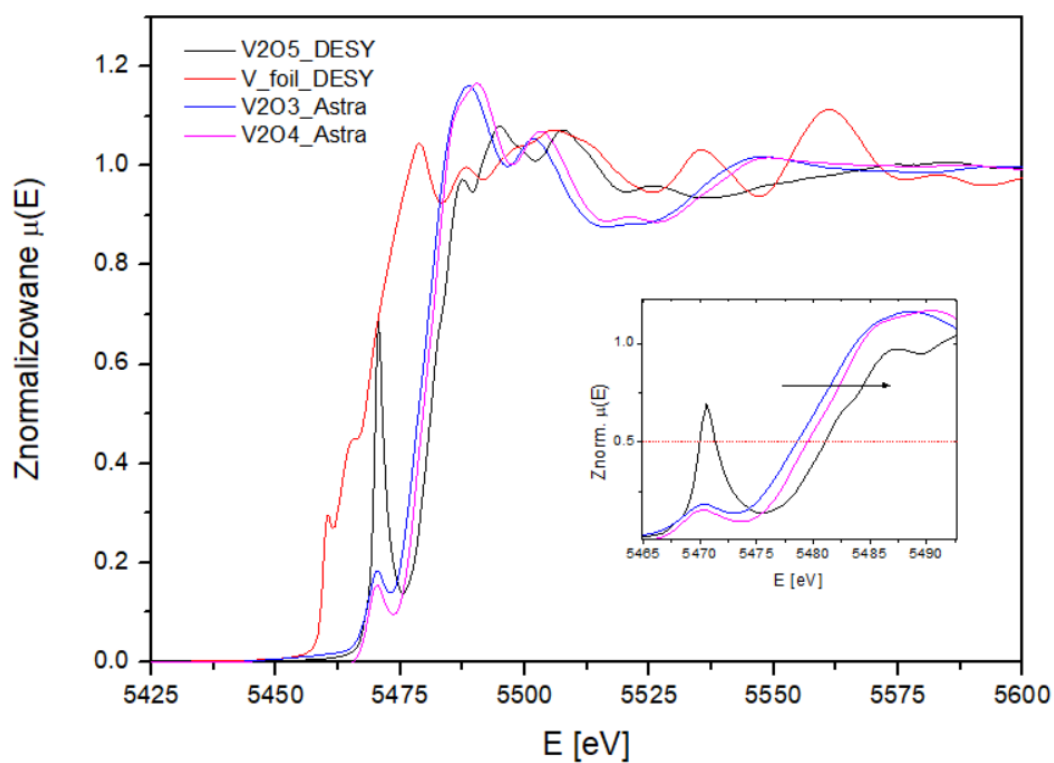
6.1. XANES

Celem analizy wyników otrzymanych metodą absorpcji promieniowania rentgenowskiego było sprawdzenie wpływu poczwórnego domieszkowania oraz rodzaju domieszki na stan chemiczny wanadu. W pomiarach XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure* – opis metody w podrozdziale 3.1.5.) zmierzono krawędzie wanadu dla kilku BIMEVOX-ów: HE-BIMEVOX.13, HE-BIMEVOX.19, BIMGVOX.13, BINIVOX.13, BICUVOX.13, BIZNVOX.13 oraz BIZNVOX.19 (Rys. 6.1). Zmierzono także próbki referencyjne: metaliczny V oraz tlenki V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 (Rys. 6.2). Pomiary wykonano na linii pomiarowej P65 synchrotronu Petra III w DESY w Hamburgu. Pomiary uzupełniające wykonano na linii Astra synchrotronu Solaris w Krakowie. Należy zaznaczyć, że BIMEVOX-y są trudnymi materiałami do badania metodami absorpcyjnymi, głównie ze względu na obecność ciężkiego bizmutu i złożoną strukturę zawierającą znaczną liczbę luk tlenowych i różne koordynacje wanadu.

W pomiarach XANES mierzony jest obszar najczęściej do 30 – 50 eV powyżej krawędzi absorpcji. Ten zakres związany jest ze stanem chemicznym pierwiastka absorbującego, a dopiero powyżej około 50 eV od krawędzi absorpcji, oscylacje współczynnika absorpcji niosą informację o dalszym otoczeniu atomu absorbującego. Dla wszystkich badanych próbek BIMEVOX-ów kształt krzywych XANES jest bardzo podobny. Wynika to z faktu, że wszystkie zastosowane domieszki są dwuwartościowe, mają podobny promień jonowy oraz wprowadzają nominalnie taką samą liczbę luk tlenowych. Wprowadzenie różnych metali podstawiających wanad nie wpływa istotnie na otoczenie samego wanadu. Należy przy tym pamiętać, że krzywa XANES daje uśredniony sygnał pochodzący od wszystkich atomów wanadu biorących udział w absorpcji promieniowania, więc otrzymany kształt krzywej jest średnią ze wszystkich występujących w próbce koordynacji V.



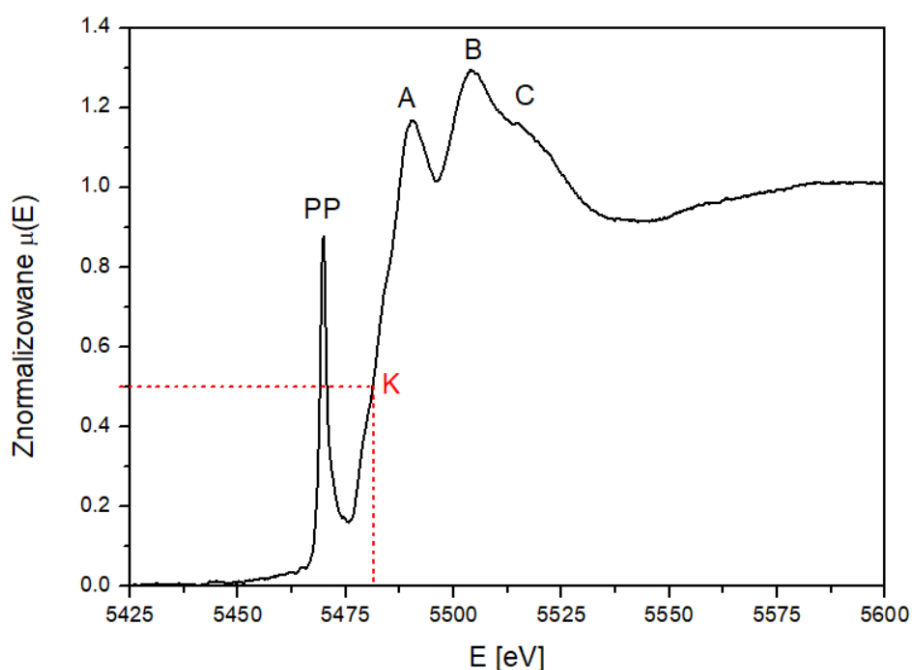
Rys. 6.1 Krzywa XANES dla próbek HE-BIMEVOX.13, HE-BIMEVOX.19, BIMGVOX.13, BINIVOX.13, BICUVOX.13, BIZNVOX.13 oraz BIZNVOX.19 dla krawędzi K wanadu (5465 eV).



Rys. 6.2 Krzywa XANES dla próbek referencyjnych: folia metalicznego V, V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 .

Wanad na różnych stopniach utlenienia tworzy tlenki wanadu V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 . Pomiar XANES próbek referencyjnych przedstawiono na Rys. 6.2. Porównanie rysunków Rys. 6.1 i Rys. 6.2 pokazuje, że w badanych próbkach stan chemiczny wanadu jest najbardziej zbliżony do stanu typowego dla V_2O_5 .

W ogólności, krzywa XANES dla BIMEVOX-u jest złożona z maksimum wstępnego (PP - *pre-edge peak*), krawędzi absorpcji, dwóch wyraźnych pików powyżej krawędzi absorpcji (A, B) oraz dodatkowego pik (C) (Rys. 6.3). Punkt K wskazuje energię promieniowania na krawędzi absorpcji, dla której współczynnik absorpcji wynosi 0.5 (krzywe XANES są unormowane do jedności) i dalej będzie to punkt odniesienia dla położenia kolejnych pików. Na Rys. 6.2 widoczne jest przesunięcie krawędzi absorpcji ku wyższym wartościom energii z rosnącym stopniem utlenienia wanadu dla kolejnych próbek referencyjnych, co jest typowym zachowaniem krawędzi absorpcji [106]. W przypadku badanych BIMEVOX-ów (Rys. 6.1) takiego efektu nie obserwujemy – wprowadzenie kilku różnych dwuwartościowych domieszek nie wpływa na średni stopień utlenienia wanadu w badanych próbkach.



Rys. 6.3 Widmo XANES z oznaczeniami: PP – *pre-edge peak*, K – krawędź absorpcji, A, B, C – kolejne piki.

Maksimum wstępne (PP) występuje, gdy możliwe są przejścia $1s-3d$ i jest bardzo wrażliwe na symetrię dookoła atomu wanadu [107]. Za pracę S. Yoshida [108], w której opisano metodę analizy krawędzi absorpcji wanadu o różnych koordynacjach, z której wynika, że:

1. Względne położenie maksimum wstępnego jest niższe niż -12 eV względem punktu K dla związków o symetrii tetraedrycznej i wyższe niż -12 eV dla symetrii oktaedrycznej.

2. Pole pod maksimum wstępnym jest wyższe niż 2 dla koordynacji tetraedrycznej i niższe niż 1.8 dla oktaedrycznej.
3. FWHM (*Full Width at Half Maximum* – szerokość połówkowa) jest duże dla związków ze znaczącą rozbieżnością długości wiązań V-O. Dla V_2O_5 FWHM = 2.1 eV a rozbieżność wiązań jest pomiędzy 1.54 Å i 2.81 Å. Dla związków o niższej walencyjności np. V_2O_3 FWHM = 1.7.

Dla badanych w pracy BIMEVOX-ów policzone zostały odpowiednie parametry zmierzonych krzywych XANES (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 Parametry krzywych XANES dla krawędzi K wanadu (5456 eV) dla badanych BIMEVOX-ów.

Próbka	Położenie PP [eV]	Energia punktu K [eV]	Względne położenie K – PP [eV]	Pole pod PP [arb. u]	FWHM PP [eV]
HE-BIMEVOX.13	5469	5481.62	-12.62	2.757	1.94
HE-BIMEVOX.19	5469	5481.44	-12.44	2.943	2.11
BIMGVOX.13	5469	5481.17	-12.17	2.957	1.92
BINIVOX.13	5469	5481.43	-12.43	2.799	1.99
BICUVOX.13	5469	5481.48	-12.48	2.841	1.96
BIZNVOX.13	5469	5481.53	-12.53	2.788	1.88
BIZNVOX.19	5469	5481.57	-12.57	2.699	1.80

Na podstawie uzyskanych parametrów krzywych XANES, korzystając z modelu S. Yoshida można wnioskować, że dla badanych BIMEVOX-ów:

1. Względne położenie maksimum wstępnego jest niższe niż -12 eV względem punktu K, co wskazuje na dominującą koordynację tetraedryczną wokół wanadu.
2. Pole pod maksimum wstępnym (PP) jest znacznie wyższe niż 2, co wskazuje na koordynację tetraedryczną otoczenia wanadu.
3. FWHM jest największe dla próbki HE-BIMEVOX.19, a najmniejsze dla BIZNVOX.19 (różnica między nimi wynosi 0.31 eV), co sugeruje, że największą różnicę w długości wiązań między wanadem a tlenami obserwuje się dla próbki HE-BIMEVOX.19. Mniejszą różnicą, w kolejności malejącej, wykazują obliczenia dla próbek: BINIVOX.13, BICUVOX.13, HE-BIMEVOX.13, BIMGVOX.13, BIZNVOX.13 oraz BIZNVOX.19. Asymetria w długości wiązań między wanadem a tlenami na różnych pozycjach powoduje poszerzenie piku.

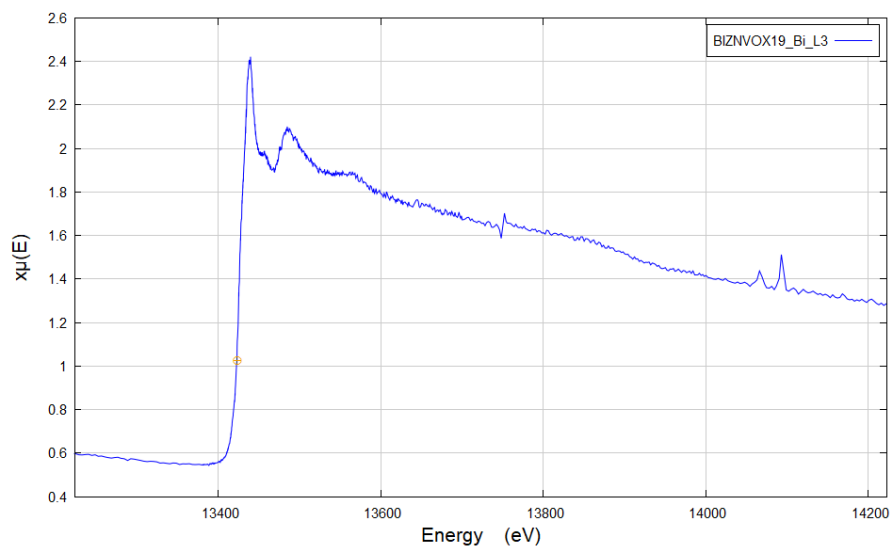
Niewielkie oscylacje w obszarze krawędzi są niejednoznaczne, jednak występowanie pików w obszarze krawędzi wiąże się z koordynacją tetraedryczną. Jest to zgodne z pracą A. V. Chadwick i in., w której badano absorpcję promieniowania rentgenowskiego dla kilku BIMEVOX-ów, m.in. BICUVOX.10, BIZNVOX.10 i BINIVOX.10 [109].

6.2. EXAFS

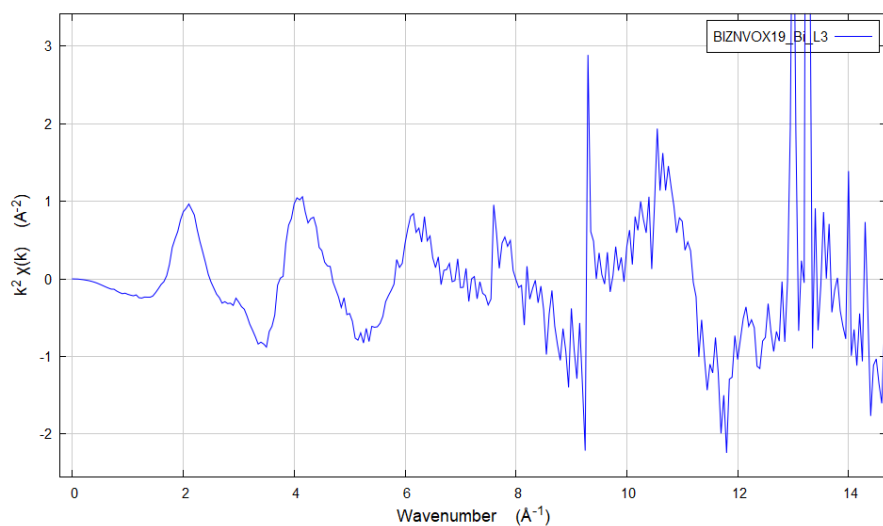
Pomiary EXAFS wykonano dla krawędzi absorpcji K atomów V, Ni, Cu, Zn oraz dla krawędzi L3 Bi (13.42 keV). Pomiar dla krawędzi wanadu wykonano zarówno w modzie transmisyjnym jak i modzie fluorescencji. W pierwszym przypadku stosunek sygnału do szumu ze względu na dużą zawartość bizmutu okazał się być za mały, aby można było analizować informacje zapisane w obszarze EXAFS wanadu. Pomiary dla atomów podstawieniowych, ze względu na ich niewielką koncentrację, wykonano w modzie fluorescencji. W tym przypadku, również jakość sygnału nie była wystarczająca do wykonania analizy EXAFS ze względu na znaczną samoabsorpcję przez bizmut. W modzie fluorescencji zliczana jest liczba fotonów emitowanych na skutek przejść elektronów w atomie absorbującym z powłok wyższych do powłoki K na wolne miejsce po wyemitowanym fotoelektronie. Bardzo często tak wyemitowane fotony są absorbowane przez elektrony z wyższych powłok cięższych pierwiastków znajdujących się w próbce, w tym przypadku bizmutu, przez co niewielkie oscylacje EXAFS są bardzo zaszumione. Ponieważ zbadanie dalszego otoczenia wanadu i atomów podstawieniowych w tej metodzie okazało się być niemożliwe dla BIMEVOX-ów, wykonano pomiar krawędzi L3 Bi, aby poprzez dopasowanie do modeli znanych z innych metod uzyskać informacje o położeniach atomów tlenu oraz koordynacji wanadu.

Pomiary krawędzi L3 Bi (13.42 keV) wykonano na stacji Astra Synchrotronu Solaris w Krakowie. Uzyskany sygnał EXAFS pozwolił na analizę otoczenia bizmutu do około 3.8 Å. Ze względu na najlepszą jakość zmierzonego sygnału wykonano analizę próbki BIZNVOX.19.

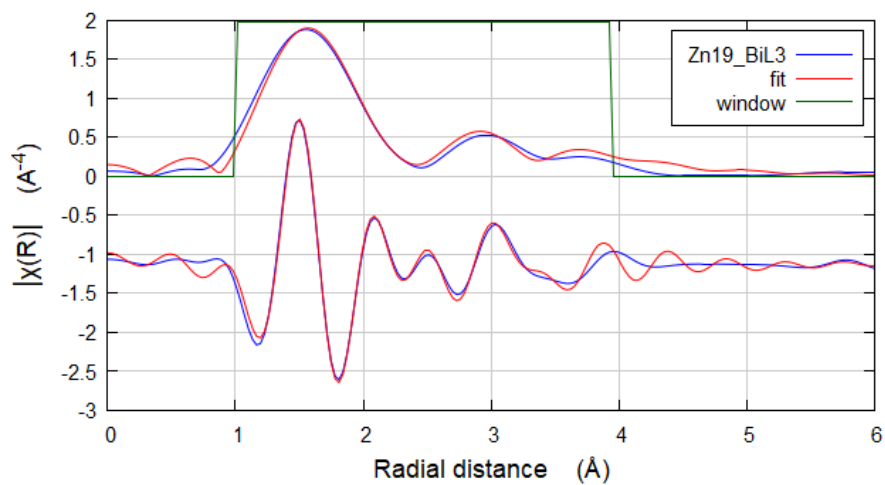
Na rysunku zamieszczono przykład oscylacji współczynnika absorpcji w funkcji energii (Rys. 6.4) oraz w przestrzeni wektora falowego (Rys. 6.5). Widoczne pojedyncze punkty pochodzą od refleksów monokryształów używanych w monochromatorze linii pomiarowej. Z przyczyn technicznych dokładniejszy pomiar krawędzi L3 Bi nie był możliwy i do analizy wykorzystano dane do energii 13740 eV i $7.1 \text{ \AA}^{-1}$ dla liczby falowej.



Rys. 6.4 Oscylacje współczynnika absorpcji w funkcji energii BiZnVOX.19 dla krawędzi L3 bizmutu (13.42 keV).

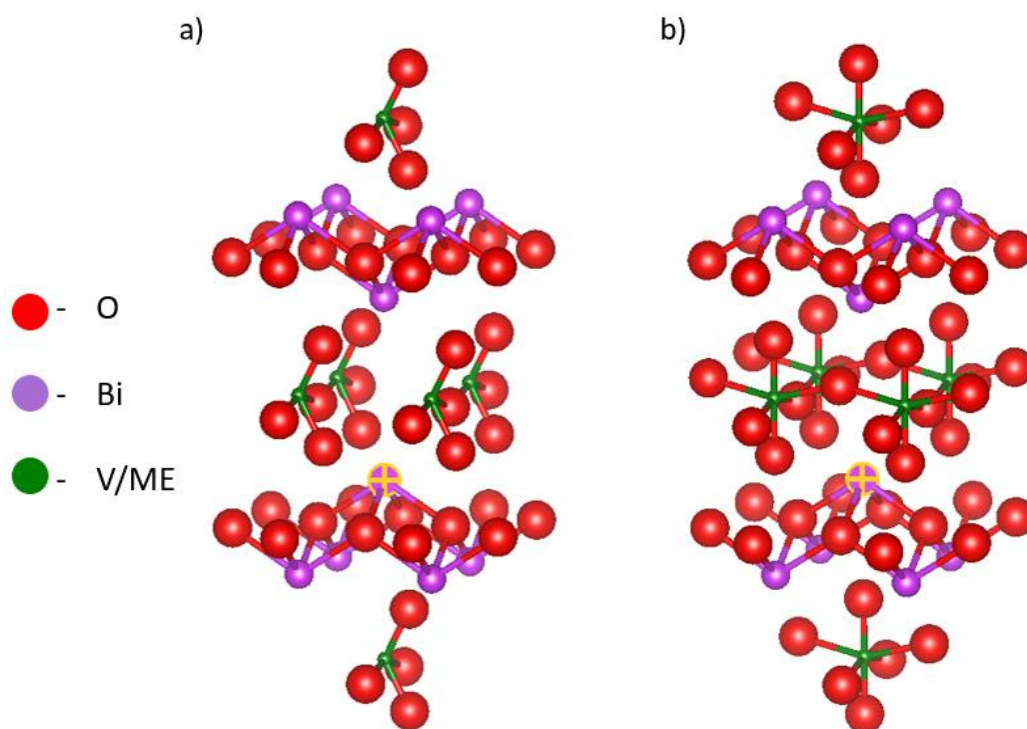


Rys. 6.5 Oscylacje współczynnika absorpcji w przestrzeni wektora falowego próbki BIZNVOX.19.



Rys. 6.6 Wynik dopasowania funkcji EXAFS (czerwona krzywa) do danych eksperymentalnych (niebieska krzywa). Wykres górny przedstawia moduł funkcji EXFAS, a wykres dolny jej część rzeczywistą.

Do dopasowań w programie *Artemis* z pakietu *Demeter* [110] wykorzystano dwa modele teoretyczne – struktury odpowiadające tetraedrycznej i oktaedralnej koordynacji wanadu, na podstawie których policzono teoretyczne ścieżki rozpraszania fotoelektronu z wykorzystaniem programu *FEFF 6.0* [111]. Dopasowania wykonywano dla transformaty Fouriera funkcji EXAFS w oknie o szerokości 1 – 3.95 Å (Rys. 6.6). Dopasowania wykonywano jednocześnie dla dwóch modeli. Ponieważ amplituda funkcji EXAFS jest silnie skorelowana z liczbą atomów rozpraszających wprowadzono współczynnik pozwalający oszacować udział struktury tetraedrycznej i oktaedrycznej w badanym układzie (Rys. 6.7). Pomimo dużych trudności w uzyskaniu wiarygodnego (fizycznie akceptowalnego) wyniku można z pewnością stwierdzić, że dominujące w badanym układzie jest tetraedryczne otoczenie wanadu. Wynik ten jest zgodny z wnioskami płynącymi z analizy obszaru XANES krawędzi V oraz z innych metod pomiarowych. Najlepsze dopasowania uzyskano dla kombinacji 80% tetraedrycznej i 20% oktaedrycznej z dokładnością do 10%.



Rys. 6.7 Modele struktury BIMEVOX-u z wanadem w koordynacji 4-krotnej (a) i 6-krotnej (b) z zaznaczonym atomem absorbującym.

Ze względu na ograniczenie Nyquist'a [110] liczby zmiennych niezależnych ($N_{indp} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi}$, gdzie Δk i ΔR to szerokości okien odpowiednio w przestrzeni liczby falowej i rzeczywistej), które mogą być jednocześnie dopasowywane, część zmiennych była wstępnie dopasowywana w węższym oknie transformaty Fouriera, następnie ustalana była dopasować pozostałe zmienne. W ten sposób uzyskano wyniki przedstawione w Tabeli 6.2.

Tabela 6.2 Parametry dopasowania funkcji EXAFS dla krawędzi L3 bizmutu (13.42 keV) próbki BIZNVOX.19.

Model i ścieżka Bi – atom	Liczba N atomów	S_0^2 czynnik redukujący amplitudę	σ^2 [Å ²] – parametr nieporządku	ΔR [Å]	R z modelu [Å]	R [Å]
Bi	4	0.867	0.008	-0.009	3.753	3.744
V	4	0.702	0.034	0.044	3.821	3.865
O1	4	0.867	0.009	-0.107	2.336	2.229
O4.1	2	0.701	0.002	-0.033	2.581	2.548
O4.2	2	0.166	0.001	-0.065	3.607	3.543
O2/O3.1	6	0.166	0.001	-0.109	2.935	2.826
O3.2	2	0.166	0.001	-0.065	3.648	3.583

Liczba N atomów w Tabela 6.2 mówi o liczbie takich samych atomów, które znajdują się w tej samej odległości od atomu rozpraszającego (mają identyczną długość ścieżki rozpraszania). Dla pozycji O(2) oraz O(3) odległość była zbyt podobna, by można było rozróżnić obie te pozycje. Dopasowując parametry brano pod uwagę wyłącznie pojedyncze ścieżki rozpraszania (atom absorbujący – rozpraszający – absorbujący). Czynnik redukujący amplitudę mówi o tym, jaką część amplitudy funkcji falowej swobodnego elektronu stanowi amplituda funkcji falowej fotoelektronu w obecności atomu rozpraszającego (dla całego dopasowania w przypadku struktur krystalicznych typowa wartość z przedziału 0.7 – 0.9). Parametr nieporządku Debye’a-Waller’a niesie informację o nieporządku strukturalnym i termicznym. W przypadku niewielkiego nieporządku wielkość ta powinna być mniejsza niż 0.01 Å². W przypadku dopasowań wykonanych do niniejszej pracy wyróżnia się parametr nieporządku dla wanadu – wynika to głównie z faktu, że w modelach nie brano pod uwagę atomów podstawiających wanad i jest to główną przyczyną rozbieżności między krzywą eksperymentalną a dopasowaną krzywą. ΔR to różnica między modelową odległością atom absorbujący – rozpraszający a wynikiem dopasowania.

Można zauważyć, że najlepiej określone pozycje w wykorzystanym modelu są odległości Bi – Bi. Największe różnice w odległościach można zauważyć dla odległości Bi – O(1) i Bi – O(3). W przypadku odległości Bi – O(1) różnica może wynikać z faktu, że w rzeczywistej próbce parametry komórki elementarnej w BIZNVOX.19 są odmienne od tych z zastosowanego modelu. W przypadku odległości Bi – O(3) przyczyną dużej różnicy może

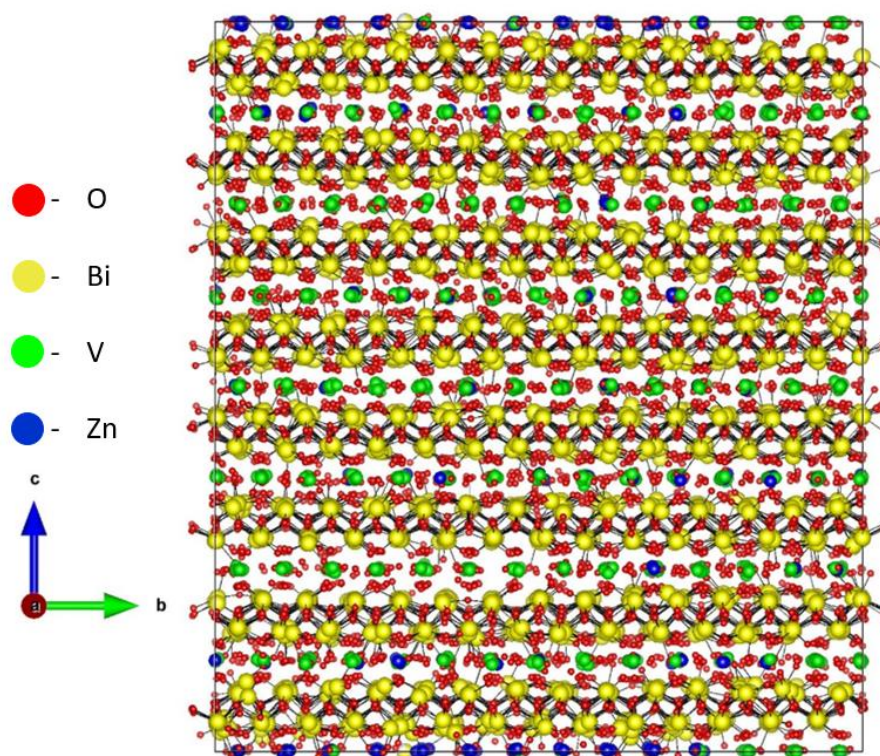
być znacząca liczba występujących w jego miejscu luk tlenowych – dopasowanie tej ścieżki rozpraszania było najtrudniejsze co może sugerować istotny nieporządek strukturalny, który objawia się głównie w zaburzeniu odległości Bi – O(3), a nie w parametrze określającym nieporządek.

6.3. RMC

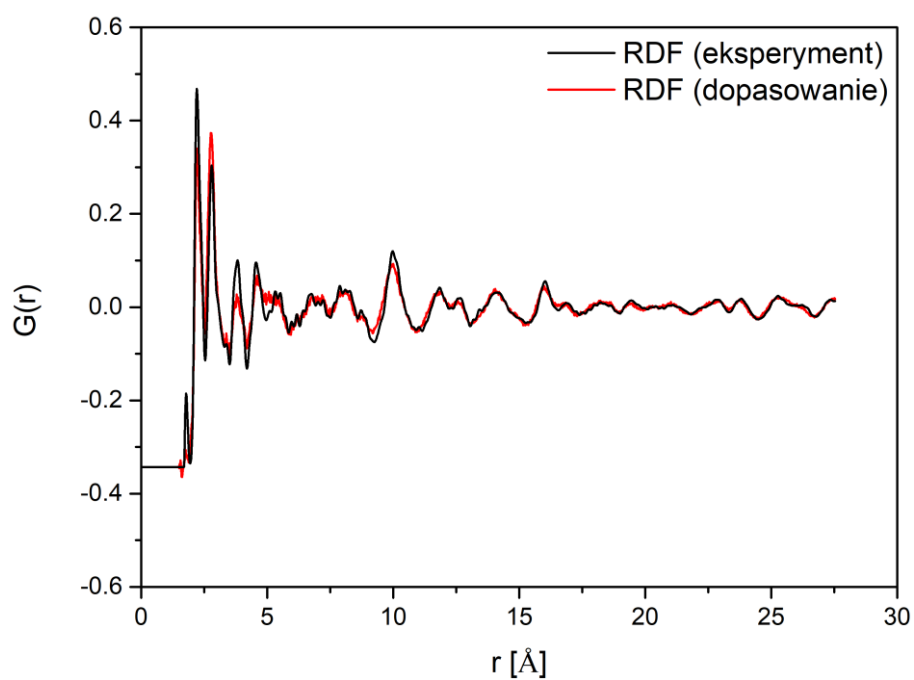
W celu opisanie parametrów podsięci anionowej oraz wyznaczenia korelacji kation – tlen dla wybranych próbek (BIZNVOX.13 i BIZNVOX.19) przeprowadzono rozszerzone badanie dyfrakcji neutronów charakteryzujące się długim czasem pomiaru (1000 μ h). Pomiary zostały przeprowadzone na stacji Polaris w ISIS Facility Rutherford Appleton Laboratory w Wielkiej Brytanii. Rozszerzone badanie umożliwia analizę nie tylko części braggowskiej dyfrakcji, ale także części dyfuzyjnej. Analiza tak uzyskanych danych *total scattering* umożliwia analizę zarówno porządku dalekiego zasięgu (metoda *Rietvelda*) jak i lokalnego porządkowania (metoda RMC). Podstawowe dopasowania modelu struktury metodą *Rietvelda* zostały opracowane w analogiczny sposób jak ten opisany w rozdziale 5 na przykładzie próbki HE-BIMEVOX.13 (dyfraktogram (Rys. 10.7) i parametry dopasowania (Tabela 10.12) BIZNVOX.19 w załączniku). W metodzie *Reverse Monte Carlo* (RMC) modelowany był układ będący wielokrotnością komórki elementarnej: 14 x 14 x 4, co przekłada się na liczbę 12881 atomów (Rys. 6.8). Metodologia analizy RMC opisana została w rozdziale 3.1.4. Po uzyskaniu zgodności modelowanego układu z danymi eksperymentalnymi możliwe jest m.in. uzyskanie informacji o otoczeniach poszczególnych typów atomów. W tym celu przygotowano odpowiednie funkcje radialnej dystrybucji (RDF – *Radial Distribution Function*) (Rys. 6.9) albo funkcję dystrybucji par atomów (PDF – *Pair Distribution Function*) (Rys. 6.10, Rys. 6.11).

Funkcja PDF par atomów typu metal – tlen (M – O) pozwala na wyznaczenie średniej długości wiązania (pierwsze maksimum na wykresie) oraz określenie liczby koordynacyjnej atomów metalu (minimum następujące po pierwszym maksimum). W temperaturze pokojowej pierwsze maksimum w radialnej funkcji korelacji par M – O jest wyraźnie zaznaczone dla każdej pary M – O (Rys. 6.10). Dla par V – O oraz Zn – O z wyznaczonego maksimum można określić odległości między poszczególnymi parami, które wynoszą 1.58 Å i 1.75 Å. W przypadku pary Bi – O pierwsze maksimum odpowiada odległości Bi – O(1), które występuje w 2.20 Å. Omawiany pik jest dość szeroki i składa się z dwóch pików. W bliskiej odległości od pierwszego (2.20 Å) występuje drugi, niższy pik w odległości 2.55 Å, co to zgodne z danymi EXAFS i można by tę odległość powiązać z wiązaniem Bi – O(4). Pojawia

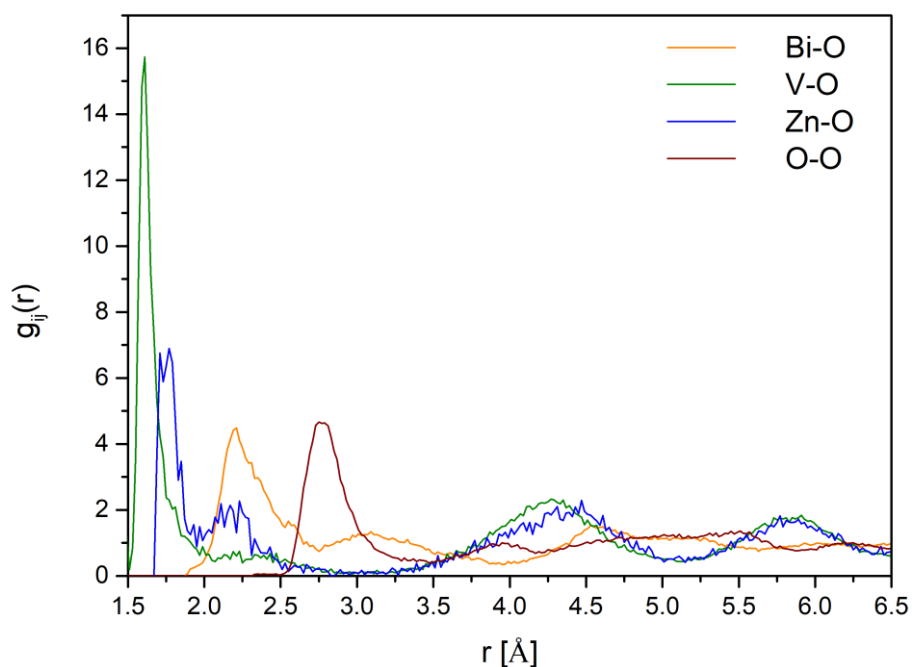
się również trzecie maksimum w odległości 3.03 Å, które może odpowiadać korelacji pary Bi – O(2) lub Bi – O(3), które to odległości są nierozróżnialne w metodzie EXAFS.



Rys. 6.8 Schemat komórki symulacyjnej RMC próbki BIZNVOX.19.



Rys. 6.9 Funkcja rozkładu radialnego $G(r)$ dla związku BIZNVOX.19 w temperaturze pokojowej (czarna linia) wraz z dopasowaniem (czerwona linia).



Rys. 6.10 Indywidualna radialna funkcja korelacji por $g_{M-O}(r)$ dla BIZNVOX.19 w temperaturze pokojowej.

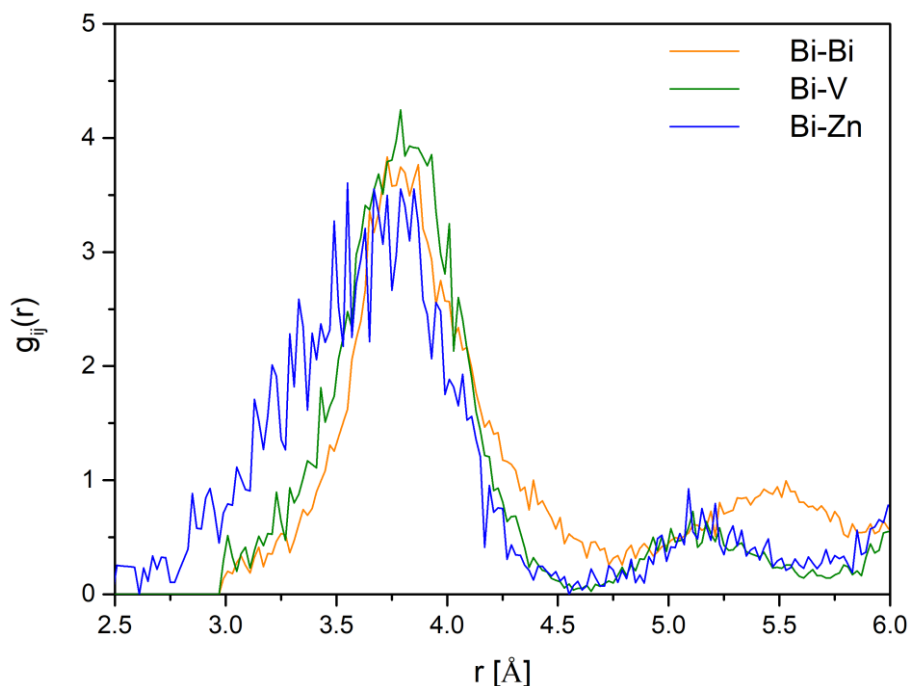
Tabela 6.3 zawiera odległości typu M – O oraz liczby koordynacyjne (CN) wyznaczone na podstawie obliczeń RMC dla temperatury pokojowej oraz porównanie z odległościami otrzymanymi z metody EXAFS dla par Bi – O:

Tabela 6.3 Liczby koordynacyjne kationów oraz odległości kation – tlen wyliczone w wyniku symulacji RMC i dopasowani funkcji EXAFS

Rodzaj kationu	CN	M – O [Å] RMC	M – O [Å] EXAFS
Bi^{3+}	5.01	2.20 (O(1))	2.23 (O(1))
		2.55 (O(4))	2.55 (O(4))
		3.03 (O(2/3))	2.83 (O(2)/O(3))
V^{5+}	3.22	1.58	–
Zn^{2+}	3.96	2.01	–

Funkcja radialna korelacji par atomów typu metal – tlen (Bi – M) pozwala na porównanie z wynikami otrzymanymi metodą EXAFS, gdzie atomem absorbującym był bizmut (Rys. 6.11). W temperaturze pokojowej pierwsze maksimum w radialnej funkcji korelacji par Bi – Bi, Bi – V oraz Bi – Zn jest wyraźnie zaznaczone dla każdej pary Bi – M i usytuowane blisko siebie, co widać na Rys. 6.11. Dla pary Bi – Bi określono odległość 3.76 Å, dla pary Bi – V odległość 3.86 Å, natomiast dla pary Bi – Zn 3.77 Å. W analizie EXAFS nie był brany pod uwagę cynk, stąd w tabeli porównywane są jedynie odległości par Bi – Bi i Bi – V z obu

metod. Tabela 6.4 zawiera również wyliczone metodą RMC liczby koordynacyjne wyżej wymienionych par metali.



Rys. 6.11 Indywidualna radialna funkcja korelacji por $g_{Bi-M}(r)$ dla BIZNVOX.19 w temperaturze pokojowej.

Tabela 6.4 Liczby koordynacyjne kationów oraz odległości kation – bizmut wyliczone w wyniku symulacji RMC i dopasowani funkcji EXAFS

Rodzaj kationu	CN	Bi – M [Å]	Bi – M [Å]
	RMC	RMC	EXAFS
Bi^{3+}	8.03	3.76	3.74
V^{5+}	3.24	3.86	3.87
Zn^{2+}	0.75	3.767	–

Wyniki symulacji zawarte w Tabeli 6.2 wskazują, że otoczenie domieszki Zn przez jony tlenu jest tetraedryczne ($CN = 3.96$), co zgadza się z przewidywaniami oraz wynikami otrzymanymi z pomiarów absorpcyjnych XAFS. Dodatkowo symulacje wykazały możliwe niewielkie przemieszczenie jonów bizmutu z ich nominalnych pozycji.

6.4. Podsumowanie analizy lokalnej struktury

W próbkach zawierających ciężkie metale jak np. bizmut wszelkie metody absorpcyjne są obciążone uratą dużej części sygnału, który jest absorbowany przez atomy bizmutu. Mała ilość

domieszki powoduje, że sygnał od niej jest stosunkowo niski, a jego jakość obarczona wyraźnym zaszumieniem. Kolejną przeszkodą jest obecność wanadu, który w pomiarach dyfrakcji neutronów jest niewidoczny, ze względu na bardzo niski przekrój czynny. Czynniki te powodują, że do wyników należy podchodzić ostrożnie. Jednocześnie jednak wyniki uzyskane we wszystkich metodach są spójne i komplementarne i zdają się jednoznacznie potwierdzać koordynację tetraedryczną dla badanych atomów domieszki. Rozpatrywane domieszki dwuwartościowe w bardzo zbliżony sposób wpływają na lokalne otoczenie jonów wanadu.

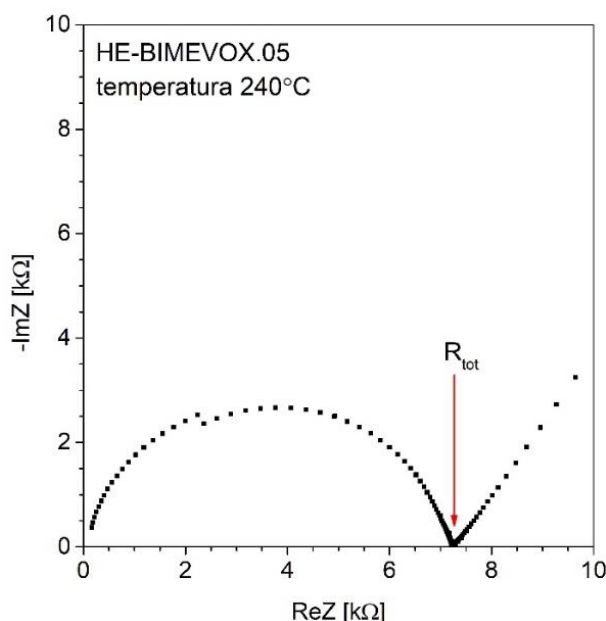
Dostęp do pomiarów dyfrakcji neutronowej jest ograniczony, ale mimo to udało się uzyskać dane dla kilku próbek. Niestety *total scattering* udało się zmierzyć jedynie dla próbek z domieszką Zn. Wszystkie prezentowane wyniki uzyskane różnymi metodami pokazują dużą spójność wysuwanych wniosków. W związku z tym wyniki RMC dla BIZNVOX-u można uznać za reprezentatywny także dla badanych HE-BIMEVOX-ów.

7. Właściwości elektryczne HE-BIMEVOX-ów

W celu określenia właściwości elektrycznych HE-BIMEVOX-ów wykonano szereg badań komplementarnymi metodami pomiarowymi. Analizując widma impedancyjne otrzymane w wyniku pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej wyznaczono opór całkowity próbek, a następnie wykreślono wykresy typu Arrheniusa przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury. Ważnym aspektem było określenie udziału przewodnictwa elektronowego w całkowitym przewodnictwie elektrycznym, a porównanie otrzymanych wartości dla związku HE-BIMEVOX z innymi BIMEVOX-ami umożliwiło zaobserwowanie wpływu poczwórnego domieszkowania na mechanizm przewodnictwa. Wieloskładnikowe domieszkowanie ma istotny wpływ na ustabilizowanie wysokiego przewodnictwa, co można było zbadać podczas długotrwałego wygrzewania próbki z jednoczesnym pomiarem impedancji próbek.

7.1. Przewodność całkowita HE-BIMEVOX-ów

Pomiary parametrów elektrycznych metodą spektroskopii impedancyjnej w funkcji temperatury wykonano dla wszystkich składów HE-BIMEVOX-u w dwóch cyklach grzania – chłodzenia w zakresie temperatur 100 °C – 800 °C, co 30 °C. Na przykładzie widma impedancyjnego próbki HE-BIMEVOX.05 zebranego w temperaturze 240 °C wskazano punkt, który określa wartość całkowitego oporu próbki R_{tot} (Rys. 7.1).

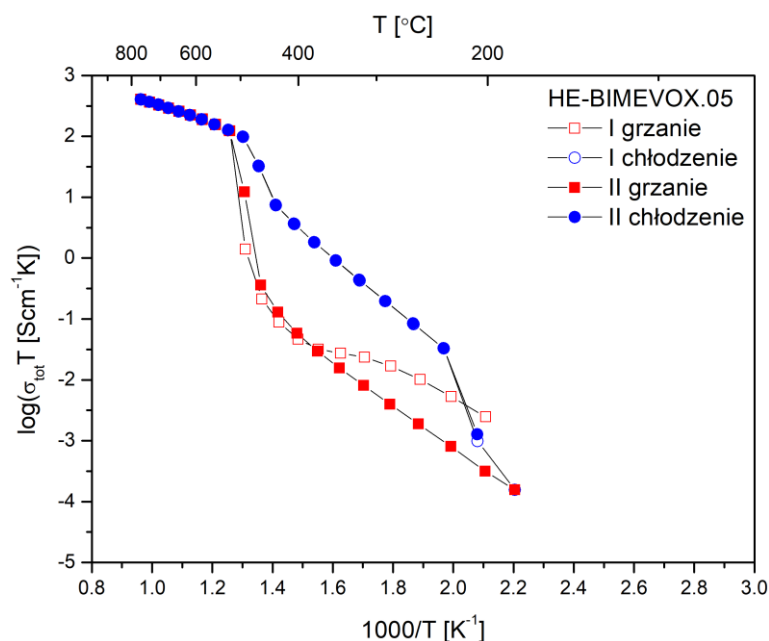


Rys. 7.1 Przykładowe widmo impedancyjne uzyskane w 240 °C oraz wykres typu Arrheniusa dwóch cykli grzania – chłodzenia dla próbki HE-BIMEVOX.05.

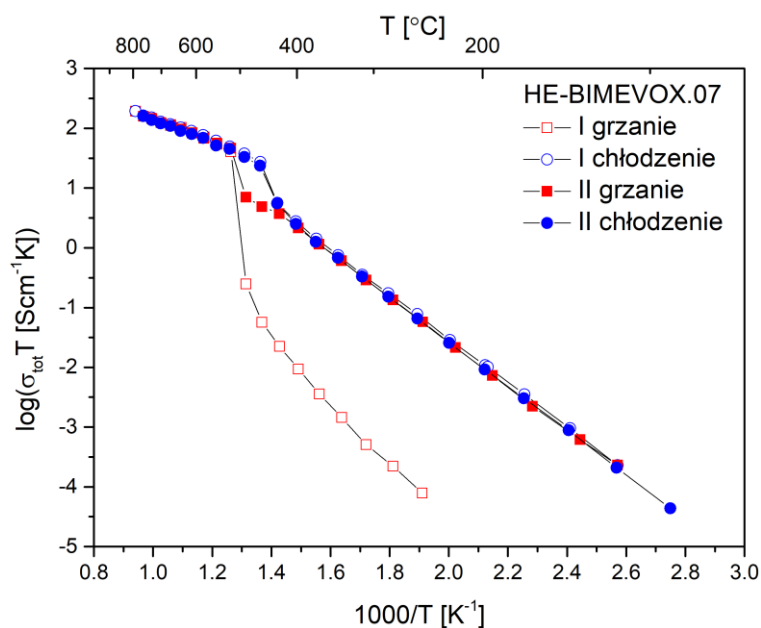
Wyznaczony opór całkowity w szerokim zakresie temperatur (150 – 800 °C), przeliczono na przewodność i przedstawiono na wykresie przewodności całkowitej w funkcji odwrotności temperatury (wykres typu Arrheniusa). Na Rys. 7.2 pokazany jest wykres typu Arrheniusa dla dwóch cykli grzanie - chłodzenie próbki HE-BIMEVOX.05. Na wykresie można wyróżnić odcinki o różnym kącie nachylenia, co świadczy o innych wartościach energii aktywacji w danym przedziale temperaturowym, co z kolei może być powiązane z różnymi fazami. Wartości przewodności dla pierwszego, jak i drugiego cyklu chłodzenia pokrywają się, co wskazuje na powtarzalność i nie degradowanie się próbki. Widoczna jest różnica pomiędzy przebiegami zebranymi podczas grzania i chłodzenia próbki. Zwiększając temperaturę odnotowujemy wzrost przewodności ze skokową zmianą w temperaturze około 450 – 500 °C. Wyniki przedstawione na wykresie Arrheniusa korelują się z pomiarami strukturalnymi w funkcji temperatury (Rys. 5.12). Obszar o najniższej przewodności odpowiada fazie α , która podczas grzania przechodzi do wysoko przewodzącej fazy γ w temperaturze około 450 – 500 °C. Podczas chłodzenia w zakresie temperatur 450 – 200 °C widoczny jest obszar liniowy na wykresie Arrheniusa, który odpowiada ortorombowej fazie β .

Najwyższa wartość przewodności HE-BIMEVOX.05 została zmierzona w wysokich temperaturach, gdy próbka występowała w tetragonalnej fazie γ . Faza ta odznacza się również najniższą wartością energii aktywacji przewodnictwa. Występujące w niższych temperaturach fazy, jednoskośna faza α (25 – 200 °C) i ortorombowa faza β (200 – 450 °C), charakteryzują się niższymi wartościami przewodności i większą energią aktywacji. Inny przebieg podczas pierwszego grzania jest często obserwowany dla wszystkich grup materiałów (nie tylko BIMEVOX-ów) i jest zazwyczaj wiązany z kontaktami elektrycznymi (napylonymi lub nałożonymi w formie pasty), które dopiero po wygrzaniu osiągają odpowiednie właściwości. Ten efekt widoczny jest szczególnie dla niskich składów HE-BIMEVOX-u, które charakteryzują się niższym oporem, przez co dodatkowy opór elektrod platynowych jest bardziej widoczny jako niższa wartość przewodności.

Analogiczną analizę można przeprowadzić na podstawie wykresu przewodności w funkcji odwrotności temperatury dla próbki HE-BIMEVOX.07 (Rys. 7.3). Widoczne skokowe zmiany przewodności elektrycznej można zauważyć w temperaturze około 450 °C zarówno podczas grzania, jak i chłodzenia próbki. Jest to potwierdzeniem widocznego na dyfraktogramach rentgenowskich przejścia fazowego z niskotemperaturowej ortorombowej fazy β do wysokotemperaturowej tetragonalnej fazy γ (Rys. 5.16). Podobnie jak w omówionym wcześniej przypadku HE-BIMEVOX.05 z przejściem fazowym wiąże się zmiana energii aktywacji przewodnictwa.



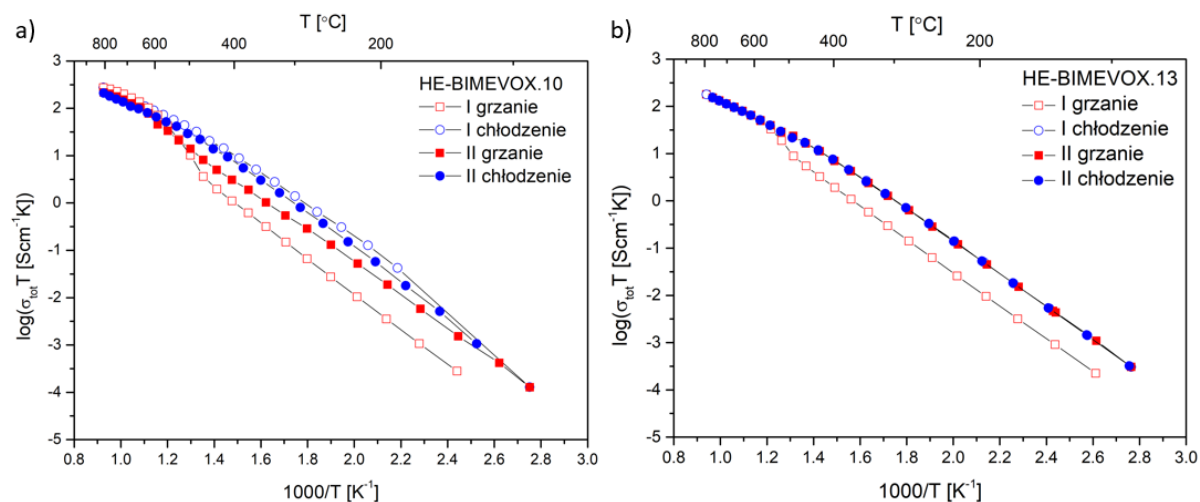
Rys. 7.2 Wykresy Arrheniusa przewodności całkowitej uzyskane dla związku HE-BIMEVOX.05 w dwóch cyklach grzania – chłodzenia.



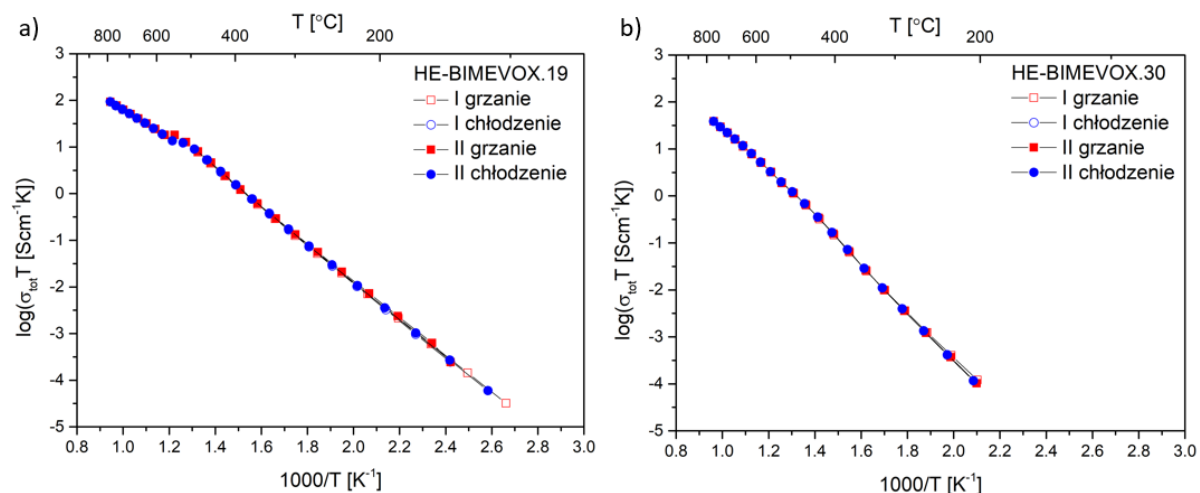
Rys. 7.3 Wykresy Arrheniusa przewodności całkowitej uzyskane dla związku HE-BIMEVOX.07 w dwóch cyklach grzania – chłodzenia.

Dla HE-BIMEVOX-ów o wyższym stopniu domieszkowania ($x \geq 0.10$) nie występuje już skokowa zmiana przewodności elektrycznej, a jedynie łagodna zmiana kąta nachylenia dwóch odcinków w temperaturze około 450°C , która świadczy o zmianie energii aktywacji przewodnictwa (Rys. 7.4). Temperatura przemiany obserwowanej na wykresach Arrheniusa może być powiązana z przemianą $\gamma' \leftrightarrow \gamma$, porządek – nieporządek, dyskutowaną w rozdziale 5.3. Energia aktywacji nieuporządkowanej wysokotemperaturowej fazy γ jest

niższa (np. HE-BIMEVOX.10 – 0.43 eV) niż uporządkowanej fazy γ' (HE-BIMEVOX.10 – 0.68 eV). Jest to spowodowane tym, że w nieuporządkowanej fazie dominuje energia migracji luk tlenowych określonej przez średnie bariery potencjału w sieci krystalicznej. Natomiast w uporządkowanej fazie γ' na energię aktywacji przewodnictwa istotny wpływ ma dodatkowo energii asocjacji (wiązania) luk w nadstrukturze. W zakresie składów $0.16 \leq x \leq 0.30$ w temperaturze nieco wyższej niż temperatura przejścia fazowego na wykresie typu Arrheniusa pojawia się „zagłębienie”. Aktualnie brak jest jednoznacznego wyjaśnienia tego efektu, ale wydaje się, że jest on związany z metastabilnością faz γ i γ' w obszarze przejścia. Wykresy przewodności elektrycznej wybranych próbek, które w temperaturze pokojowej występują w fazie γ' w dwóch cyklach grzania – chłodzenia przedstawiono na Rys. 7.4 i Rys. 7.5. Otrzymane wartości przewodności są powtarzalne w kolejnych cyklach.



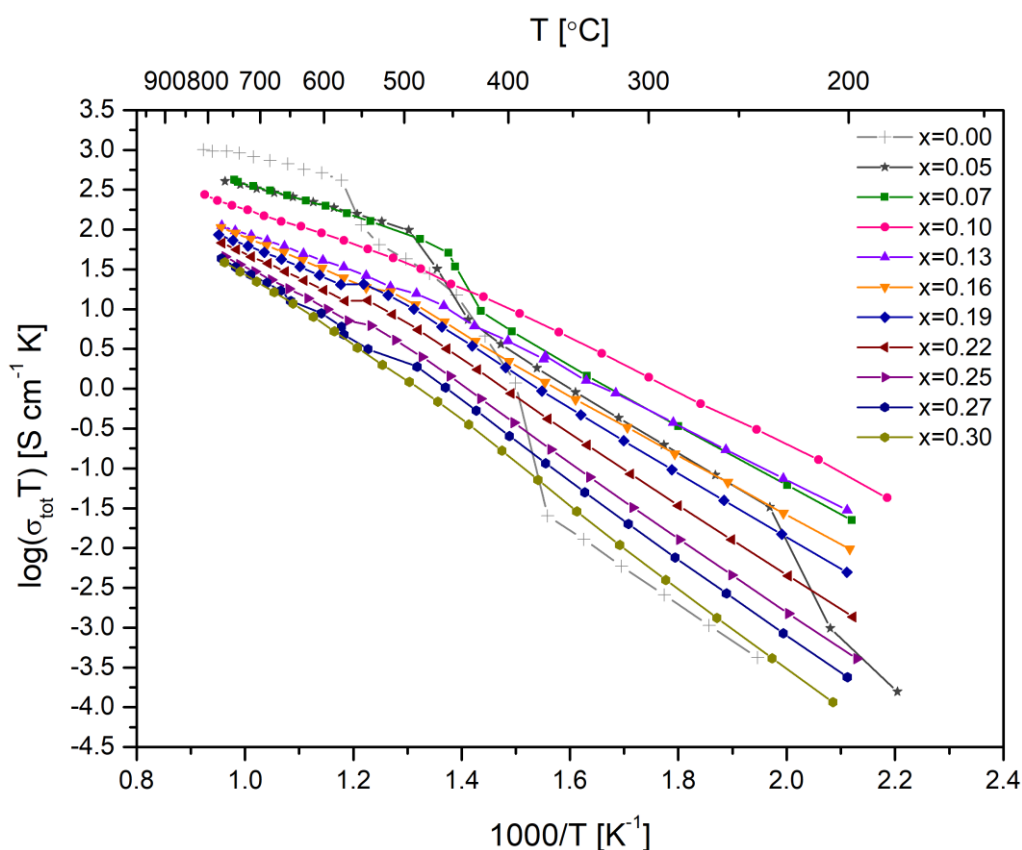
Rys. 7.4 Wykresy Arrheniusa przewodności uzyskane dla związków HE-BIMEVOX.10 (a) i HE-BIMEVOX.13 (b) zebrane w dwóch cyklach grzania – chłodzenia.



Rys. 7.5 Wykresy Arrheniusa przewodności uzyskane dla związków HE-BIMEVOX.19 (a) i HE-BIMEVOX.30 (b) zebrane w dwóch cyklach grzania – chłodzenia.

7.1.1. Przewodnictwo całkowite HE-BIMEVOX-ów w funkcji składu

Na Rys. 7.6 przedstawiono wykresy Arrheniusa (pierwsze chłodzenie) dla wszystkich badanych składów HE-BIMEVOX $0 \leq x \leq 0.30$. Jak zaprezentowano w rozdziale 2, w związku $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ wraz z malejącą temperaturą zachodzą przemiany fazowe $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$. W HE-BIMEVOX-ach o niskim stopniu domieszkowania ($x = 0.05$ i 0.07) również obserwowane są skokowe zmiany przewodności, jednak one są mniej gwałtowne niż dla związku macierzystego. Dodatkowo przejście fazowe $\gamma \rightarrow \beta$ w HE-BIMEVOX-ach zachodzi w niższej temperaturze (około $450 - 500^\circ\text{C}$) niż dla związku macierzystego (550°C). Dzięki domieszkowaniu można poszerzyć zakres występowania wysoko przewodzącej fazy γ w stronę niższych temperatur, a nawet do temperatury pokojowej dla wyższych składów HE-BIMEVOX. x ($x \geq 0.10$).

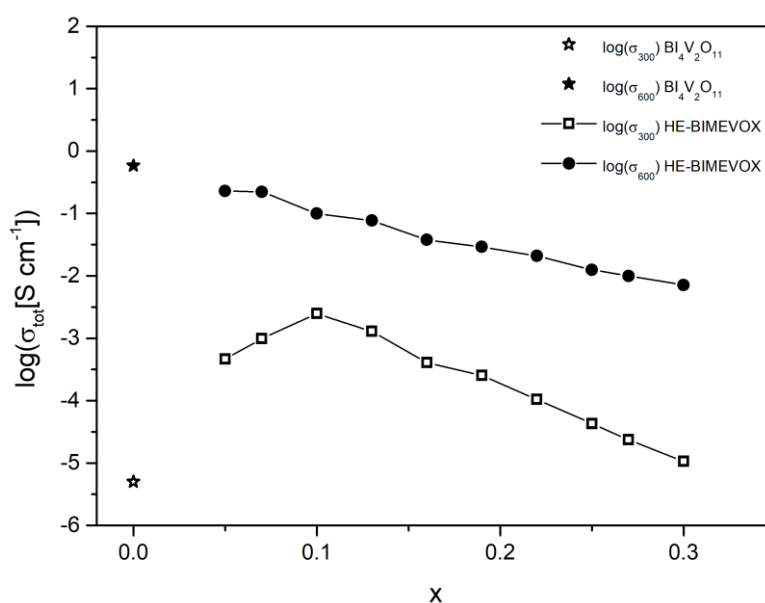


Rys. 7.6 Wykres całkowitej przewodności elektrycznej (Arrheniusa) związków HE-BIMEVOX. x ($0.05 \leq x \leq 0.30$) zebranej w trakcie chłodzenia. Dla porównania umieszczono również związek macierzysty $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ($x = 0.00$).

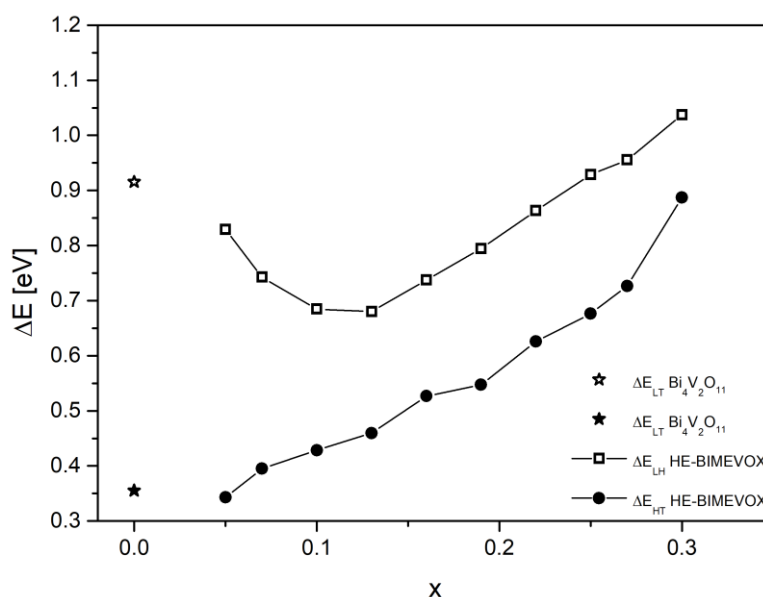
W celu porównania zmian wartości przewodności HE-BIMEVOX-u w funkcji składu przeprowadzono analizę zmian przewodności w niskiej temperaturze (300°C) σ_{300} oraz w wysokiej temperaturze (600°C) σ_{600} . Wybrane temperatury znajdują się w obszarach poniżej i powyżej temperatury przejścia fazowego $\gamma \rightarrow \gamma'$ oraz $\gamma \rightarrow \beta$ (około 450°C). Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 7.7. Wraz ze wzrostem parametru x , σ_{600} liniowo maleje, natomiast σ_{300}

początkowo rośnie, aż do maksimum występującego dla $x = 0.10$, a następnie maleje. W badaniach strukturalnych pokazano, że HE-BIMEVOX.10 jest związkiem, o najniższym stopniu domieszkowania przy którym próbka w temperaturze pokojowej występuje w fazie γ . Na omawianym wykresie widać, że najwyższa wartość przewodnictwa osiągnięta jest dla próbki na początku zakresu występowania fazy γ , a wraz ze wzrostem parametru x widoczny jest spadek przewodności.

Analogicznie jak w przypadku przewodności przygotowano odpowiednie wykresy pokazujące zmiany energii aktywacji w funkcji składu (Rys. 7.8). Wysokotemperaturowa energia aktywacji E_{aHT} była wyznaczona dla każdego z badanych składów w zakresie temperatur około 500 – 800 °C. Z kolei niskotemperaturowa E_{aLT} odpowiada nachyleniu wykresów Arrheniusa w zakresie temperatur około 200 – 400 °C. W wysokich temperaturach (powyżej 500 °C) energia aktywacji E_{aHT} przewodnictwa monotonicznie rośnie w funkcji parametru x . W tych temperaturach wszystkie próbki są w tetragonalnej fazie γ . Natomiast w niskich temperaturach początkowy spadek energii aktywacji E_{aLT} spowodowany jest występowaniem struktury ortorombowej α bądź β w jakiej występują poszczególne próbki. Zaczynając od $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ oraz HE-BIMEVOX.05, które w niskich temperaturach występują w jednoskośnej fazie α i charakteryzują się najwyższą energią aktywacji w tym przedziale temperatur. Przy przejściu do próbki HE-BIMEVOX.07, która w niskich temperaturach występuje w ortorombowej fazie β , obserwujemy spadek energii aktywacji, który osiąga minimum na początku występowania tetragonalnej fazy γ . Następnie widoczny jest liniowy wzrost energii aktywacji. Wspomniane minimum koreluje się z najwyższą wartością przewodności σ_{300} .



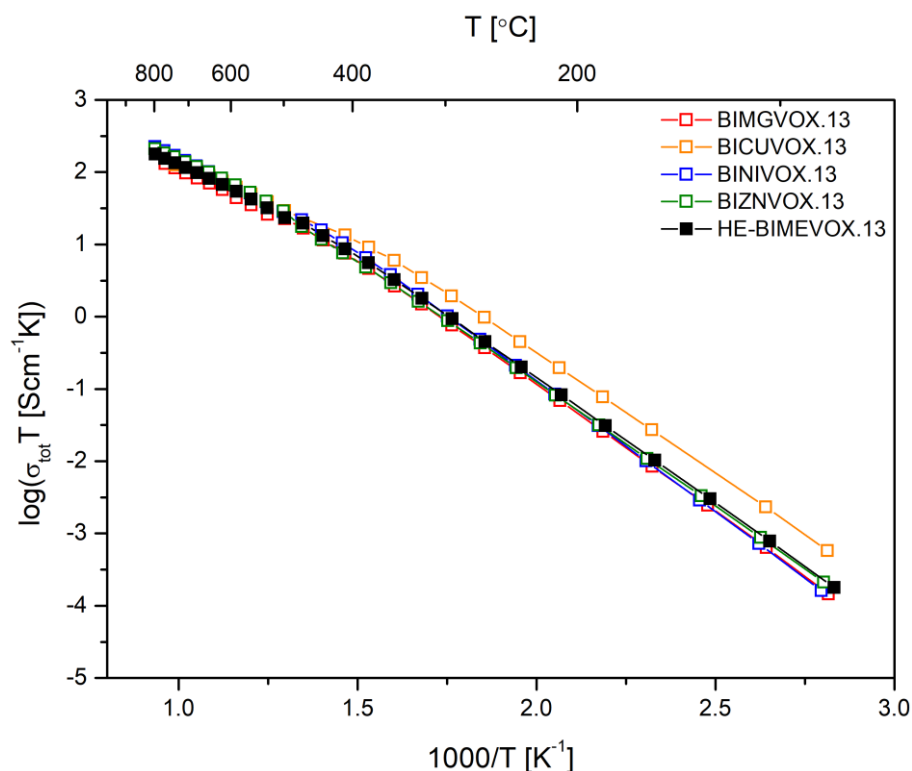
Rys. 7.7 Przewodność HE-BIMEVOX-ów w funkcji składu w temperaturze 300 °C oraz w temperaturze 600 °C.



Rys. 7.8 Energia aktywacji związków HE-BIMEVOX w funkcji składu w obszarze niskotemperaturowym oraz wysokotemperaturowym.

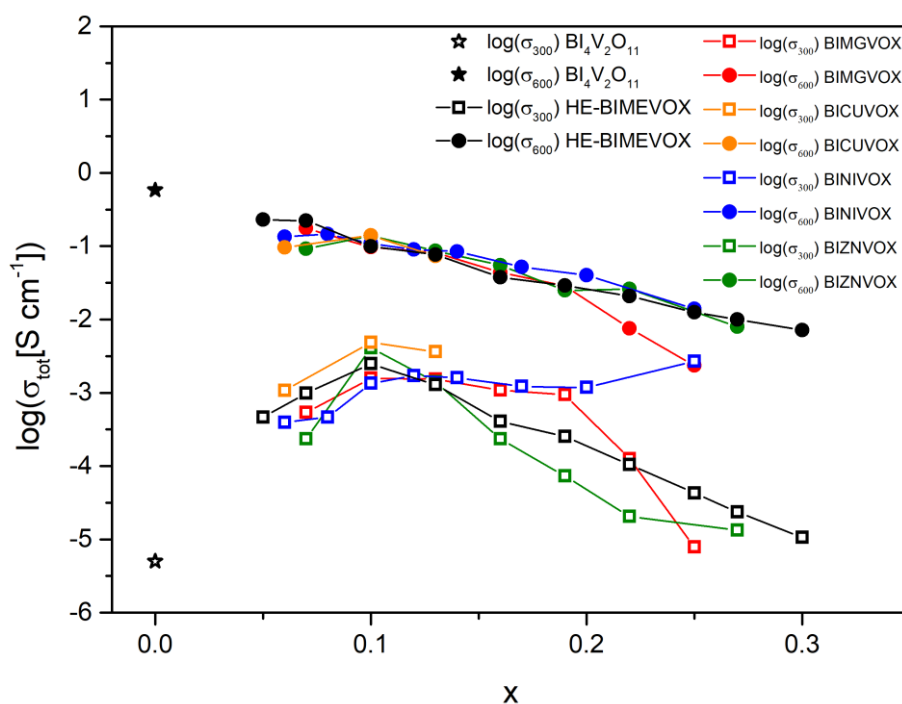
7.1.2. Przewodność elektryczna HE-BIMEVOX-ów – porównanie z innymi BIMEVOX-ami

Podjęto próbę porównania własności elektrycznych HE-BIMEVOX-ów z klasycznymi, pojedynczo domieszkowanymi BIMEVOX-ami. Celem było sprawdzenie, czy poczwórne domieszkowanie wpłynęło na wartości przewodności i energii aktywacji przewodnictwa w stosunku do pojedynczo domieszkowanych BIMEVOX-ów. Analizie poddano związki charakteryzujące się nominalnie taką samą koncentracją defektów, a więc związki o takim samym składzie (parametr x). Jednocześnie zależało na tym, aby stopień domieszkowania, a więc i wpływ domieszki (domieszek) na właściwości był istotny, dlatego w porównaniu wykorzystano BIMEVOX-y o $x = 0.13$. Zebrane z literatury dane zostały naniesione na wykres Arrheniusa HE-BIMEVOX.13 (Rys. 7.9) oraz na wykresy przewodności (σ_{300} i σ_{600}) i energii aktywacji (E_{aLT} i E_{aHT}) w funkcji parametru x . Na wykresie przewodności całkowitej w funkcji temperatury BIMEVOX.13 (Rys. 7.9) widać, że w wysokich temperaturach (> 500 °C) wartość przewodności całkowitej wszystkich prezentowanych BIMEVOX-ów jest zbliżona, natomiast w niskich temperaturach różnice tej wartości są trochę większe.



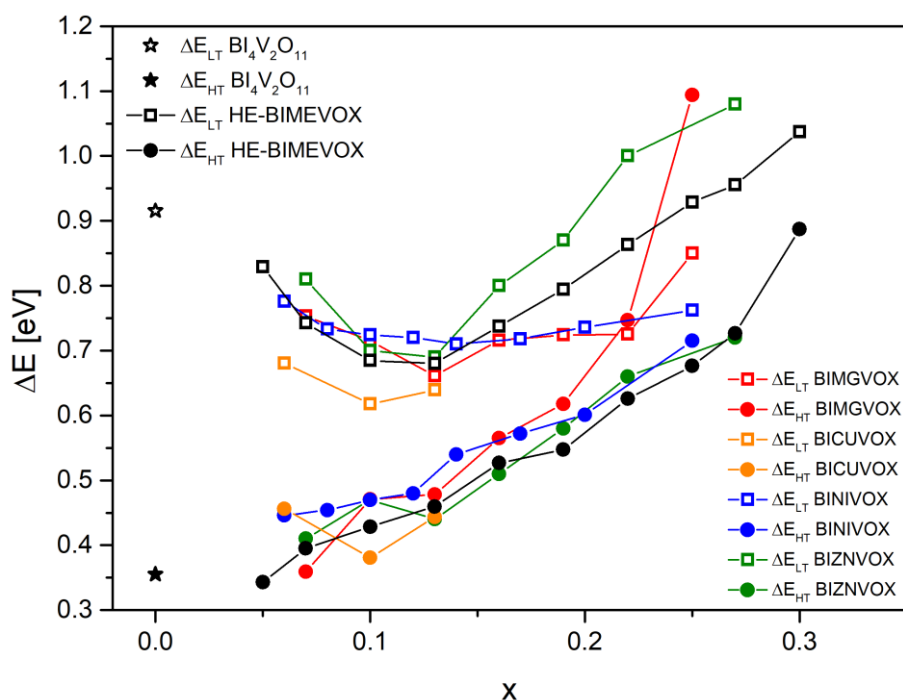
Rys. 7.9 Wykres Arrheniusa wybranych BIMEVOX-ów: HE-BIMEVOX.13, BIMGVOX.13, BICUVOX.13, BINIVOX.13 i BIZNVOX.13.

Na wykresie (Rys. 7.10) przedstawione zostało zestawienie wartości przewodności całkowitej BIMEVOX-ów w funkcji składu. W temperaturach powyżej 500 °C wszystkie BIMEVOX-y występują w tetragonalnej fazie γ . Wartości przewodności σ_{600} HE-BIMEVOX oraz klasycznych BIMEVOX-ów są zbliżone i monotonicznie maleją wraz ze wzrostem parametru x (Rys. 7.10). W temperaturze 300 °C, najwyższa wartość przewodności BIMEVOX-ów występuje dla wartości parametru $x = 0.10 - 0.13$. W temperaturze 300°C BIMGVOX i BINIVOX wykazują najwyższe wartości przewodności spośród wszystkich prezentowanych BIMEVOX-ów w najszerszym zakresie parametru x .



Rys. 7.10 Przewodność BIMEVOX-ów (HE-BIMEVOX, BIMGVOX, BICUVOX, BINIVOX, BIZNVOX) w funkcji składu w temperaturze 300 °C (puste) oraz w temperaturze 600 °C (pełne).

Analizując zależność niskotemperaturowej energii aktywacji przewodnictwa E_{aLT} od składu (Rys. 7.11) można zauważyć, że niezależnie od domieszki występuje minimum dla $x \approx 0.10$, które jest związane z początkiem występowania tetragonalnej fazy γ BIMEVOX-u. Biorąc pod uwagę energię aktywacji przewodnictwa w zakresie wysokich temperatur E_{aHT} , dla wszystkich analizowanych próbek widoczny jest prawie liniowy wzrost wartości E_{aHT} wraz ze wzrostem parametru x . Ciekawą obserwacją jest, że HE-BIMEVOX charakteryzuje się jednymi z najniższych wartości energii aktywacji E_{aHT} , w szczególności dla dużego stopnia podstawienia x (Rys. 7.11). Potwierdza to hipotezę, że wprowadzenie wielu domieszek do układu i w konsekwencji zwiększenie nieporządku (entropii) w podsiatce kationowej warstwy wanadowej wpływa (choć nieznacznie) na zmniejszenie energii aktywacji przewodnictwa.

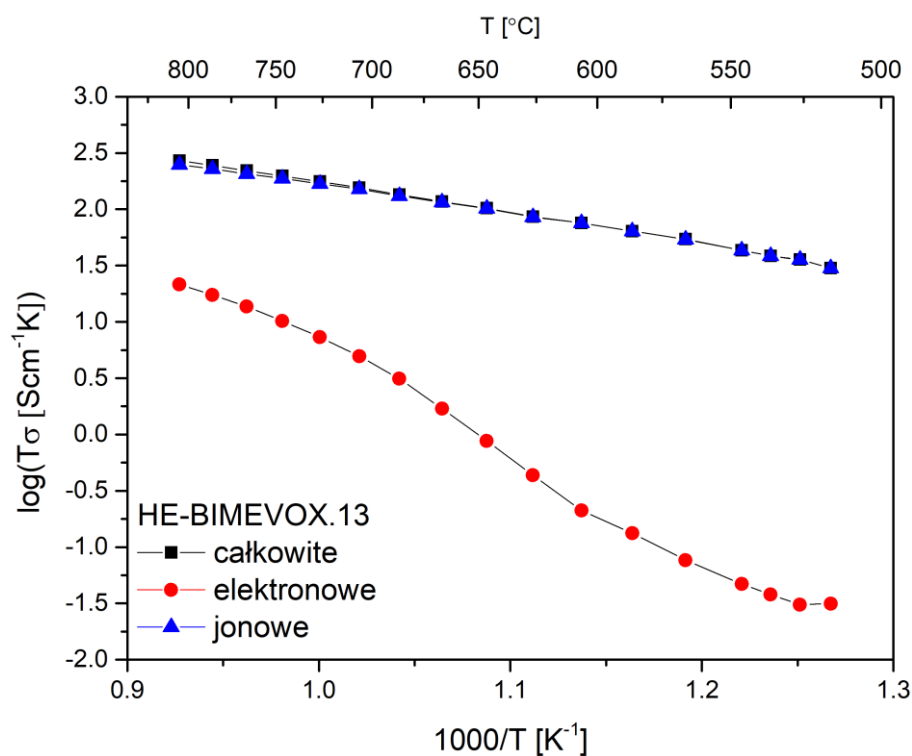


Rys. 7.11 Energia aktywacji BIMEVOX-ów (HE-BIMEVOX, BIMGVOX, BICUVOX, BINIVOX, BIZNVOX) w funkcji składu w obszarze niskotemperaturowym (puste) oraz wysokotemperaturowym (pełne).

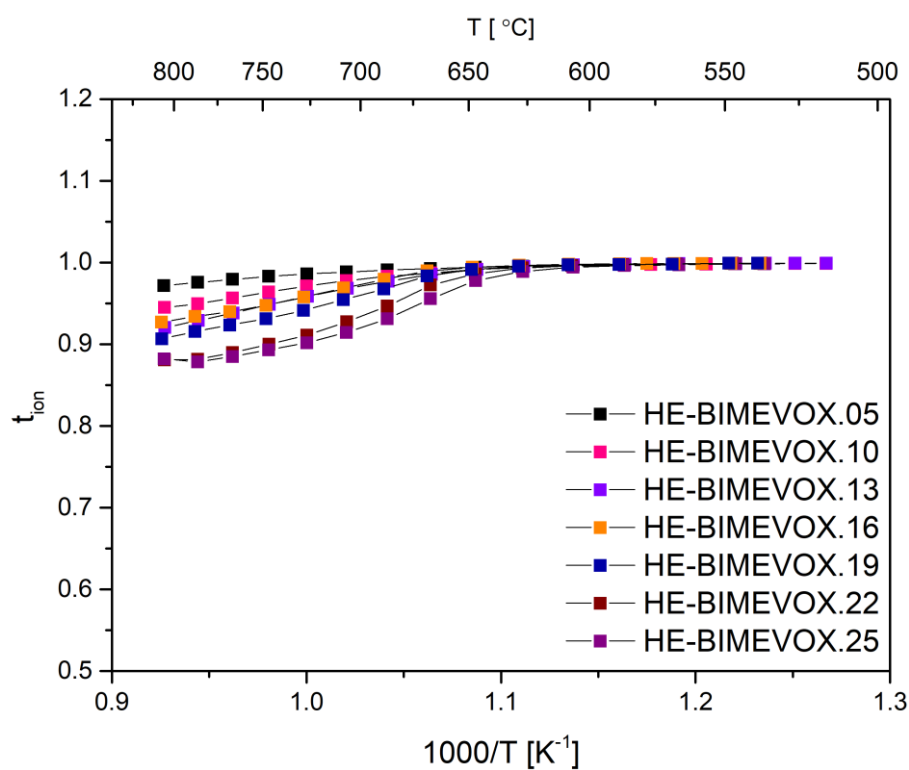
7.2. Liczby przenoszenia

W celu określenia charakteru przewodnictwa elektrycznego HE-BIMEVOX-ów wykonano pomiary liczb przenoszenia jonów tlenu zmodyfikowaną metodą siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego z zewnętrznym źródłem napięciowym. Metoda umożliwia w szczególności wyznaczenie składowych, jonowej i elektronowej, przewodnictwa całkowitego badanych materiałów. Wyniki reprezentatywne dla całej rodziny BIMEVOX-ów omówione zostały na przykładzie HE-BIMEVOX.13.

Na Rys. 7.12 widoczne jest, że przewodność składowej elektronowej jest zdecydowanie niższa (o 1 – 3 rzędy wielkości) od przewodności składowej jonowej. Przewodność jonowa jest procesem aktywowanym termicznie o typowej dla fazy γ energii aktywacji około 0.3 eV w temperaturze powyżej 600 °C i około 0.43 eV w niższych temperaturach. Składowa elektronowa znacznie silniej zależy od temperatury z charakterystycznym sigmoidalnym przebiegiem i znaczną energią aktywacji powyżej 1.1 eV. W efekcie w wysokich temperaturach udział składowej elektronowej w przewodnictwie całkowitym staje się zauważalny, a jonowa liczba przenoszenia t_{ion} (wzór 3.16) spada do wartości około 0.9.



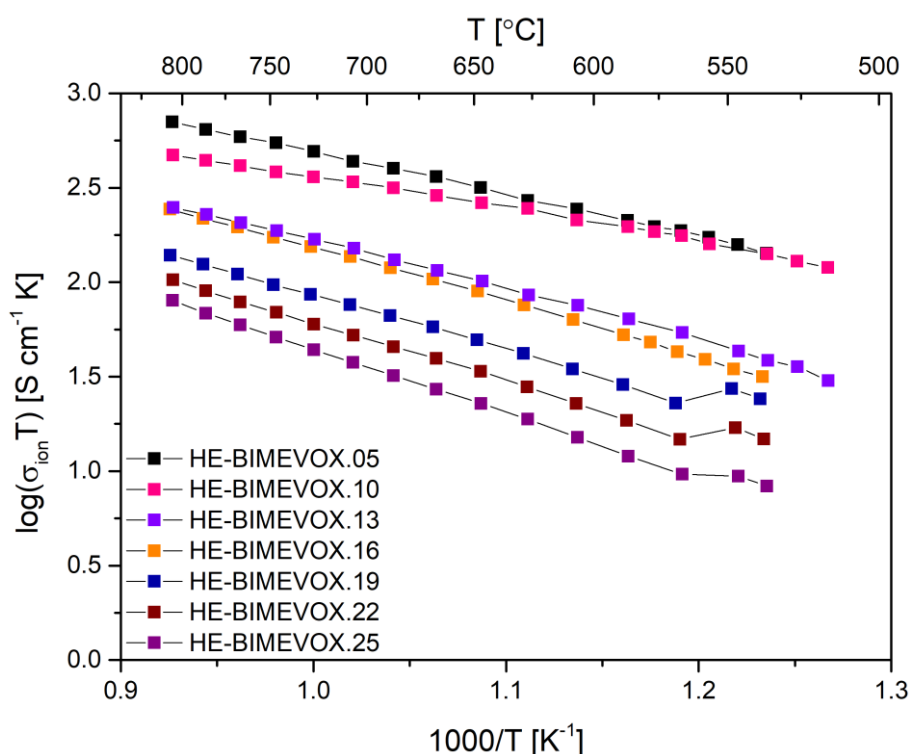
Rys. 7.12 Przewodność całkowita, jonowa i elektronowa związku HE-BIMEVOX.13.



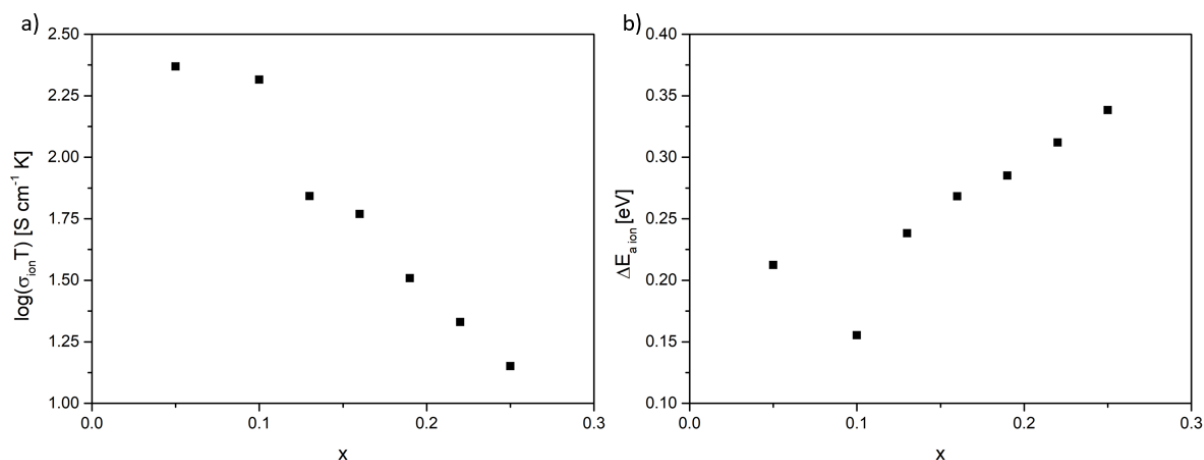
Rys. 7.13 Zmiany jonowej liczby przenoszenia w funkcji temperatury dla HE-BIMEVOX-ów $x = (0.05 - 0.25)$.

Wartości liczb przenoszenia dla wszystkich badanych składów ($x = 0.05, 0.10, 0.13, 0.16, 0.19, 0.22, 0.25$) przedstawiono na Rys. 7.13. Uzyskane wyniki oscylują między 99.5 – 100% w temperaturze 600 °C, natomiast w temperaturze 800 °C między 88 – 98%. Świadczy to

o dominującym jonowym charakterze przewodnictwa elektrycznego. Zależności liczby przenoszenia od temperatury jest podobna dla wszystkich badanych związków HE-BIMEVOX, jednak wraz ze wzrostem zawartości domieszki maleje wartość jonowej liczby przenoszenia w wysokich temperaturach. Więcej informacji można uzyskać zwracając uwagę na to jak zmienia się składowa jonowa i elektronowa w funkcji temperatury dla różnych składów HE-BIMEVOX. Na Rys. 7.14 przedstawiono przewodność jonową dla wszystkich badanych związków. Przebiegi mają bardzo podobny charakter z wyraźnie widocznym trendem ogólnym, że im więcej domieszki tym niższa jest wartość przewodności jonowej.



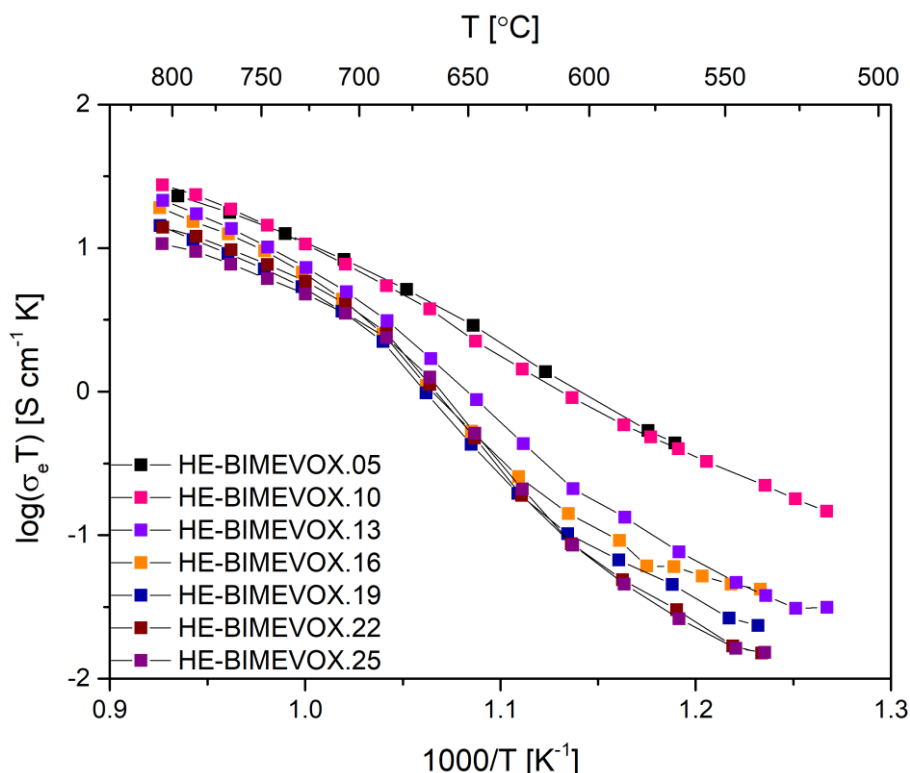
Rys. 7.14 Porównanie przewodności jonowej HE-BIMEVOX-ów $x = (0.05 - 0.25)$.



Rys. 7.15 Wartość przewodności jonowej (a) i energii aktywacji przewodności jonowej (b) w funkcji składu HE-BIMEVOX-u.

Na Rys. 7.15 a) wykreślono wykres przewodności jonowej σ_{ion} (wartość w temperaturze 600 °C) w funkcji parametru x . Przewodność ta monotonicznie maleje, a w obszarze stabilizacji fazy γ , $x > 0.10$ ma charakter liniowy. Odmienna zależność charakteryzuje energię aktywacji przewodności jonowej w funkcji parametru x , której wartość rośnie i dla fazy γ ma charakter liniowy (Rys. 7.15b)).

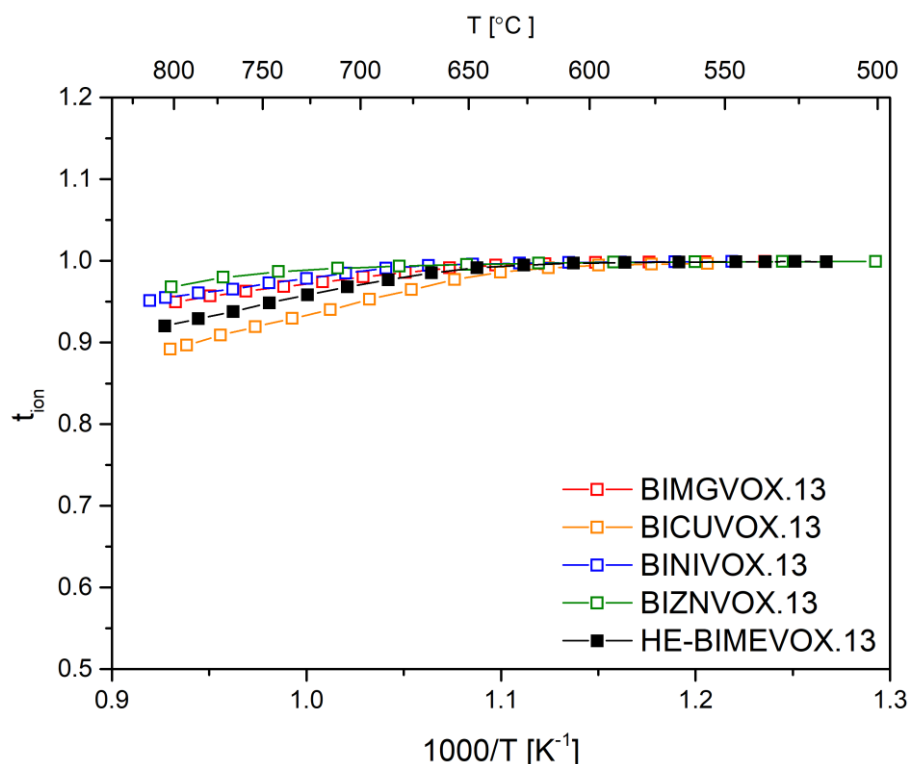
Na Rys. 7.16 przedstawiono przewodność elektronową, której wartość jest bardzo zbliżona dla wszystkich badanych próbek. Zgodnie z wcześniejszymi wynikami składowa elektronowa przewodności jest powiązana z otoczeniem wanadu w strukturze. W wysokich temperaturach ta składowa elektronowa wykazuje trend spadkowy wraz ze wzrostem parametru x , ponieważ w związku jest coraz mniej jonów wanadu. Domieszki zaburzają *hopping* defektów między centrami wanadowymi. Otrzymane wyniki sugerują, że przewodność elektronowa jest również skorelowana z dynamiką jonów tlenu. Zmiana walencyjności wanadu związana z przeskakiem elektronów wiąże się ze zmianą otoczenia i koordynacji wanadu. Na ten proces wpływ mają czynniki takie jak obecność sąsiednich kationów domieszki o preferowanej koordynacji albo porządkowanie się luk tlenowych. Dlatego efekt spadku składowej elektronowej jest szczególnie wyraźny dla dużego domieszkowania.



Rys. 7.16 Porównanie przewodności elektronowej HE-BIMEVOX-ów $x = (0.05 - 0.25)$.

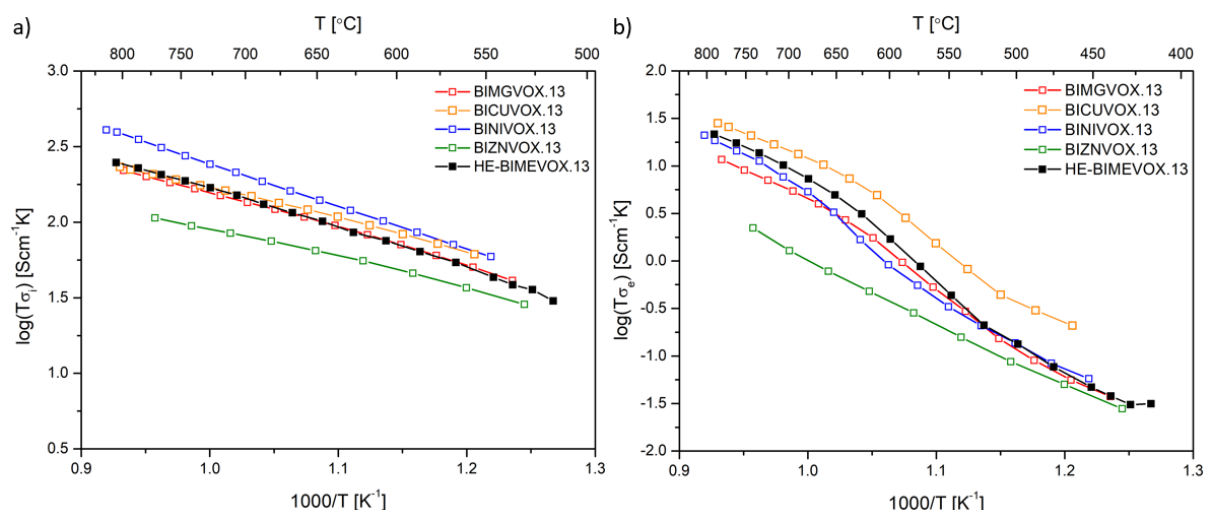
7.2.1. Liczby przenoszenia – porównanie z innymi BIMEVOX-ami

Pomiary liczb przenoszenia jonowej i elektronowej składowej przewodnictwa zostały wykonane także dla próbek o $x = 0.13$ dla klasycznych BIMEVOX-ów z jedną domieszką i porównane z HE-BIMEVOX-em (Rys. 7.17). Wszystkie pokazane na wykresie BIMEVOX-y charakteryzują się wysoką składową przewodnictwa jonowego, sięgającą blisko 100% w 500 – 600 °C oraz spadającą do 88 – 96 % w temperaturze 800 °C.



Rys. 7.17 Wykres wartości liczb przenoszenia w funkcji temperatury HE-BIMEVOX.13, BIMGVOX.13, BICUVOX.13, BINIVOX.13, BIZNVOX.13.

Najwyższą wartością przewodności jonowej wyróżnia się BINIVOX.13, natomiast najniższą BIZNVOX.13 (Rys. 7.18 a)). Pozostałe trzy analizowane BIMEVOX-y (HE-BIMEVOX.13, BIMGVOX.13 i BICUVOX.13) charakteryzują się bardzo zbliżoną wartością przewodności jonowej. Przyglądając się wartościom przewodności elektronowej można zauważyć ogólny trend, że w wysokich temperaturach przewodność elektronowa ma większe wartości, a wraz ze spadkiem temperatury maleje wartość tej składowej przewodności z jednoczesną zmianą energii aktywacji (Rys. 7.18 b)). Jedynie próbka BIZNVOX.13 nie wykazuje zmiany energii aktywacji przewodności elektronowej. Najwyższą wartość przewodności elektronowej odnotowuje się dla próbki BICUVOX.13.



Rys. 7.18 Wykres przewodności elektronowej (a) oraz jonowej (b) HE-BIMEVOX.13, BIMGVOX.13, BICUVOX.13, BINIVOX.13, BIZNVOX.13.

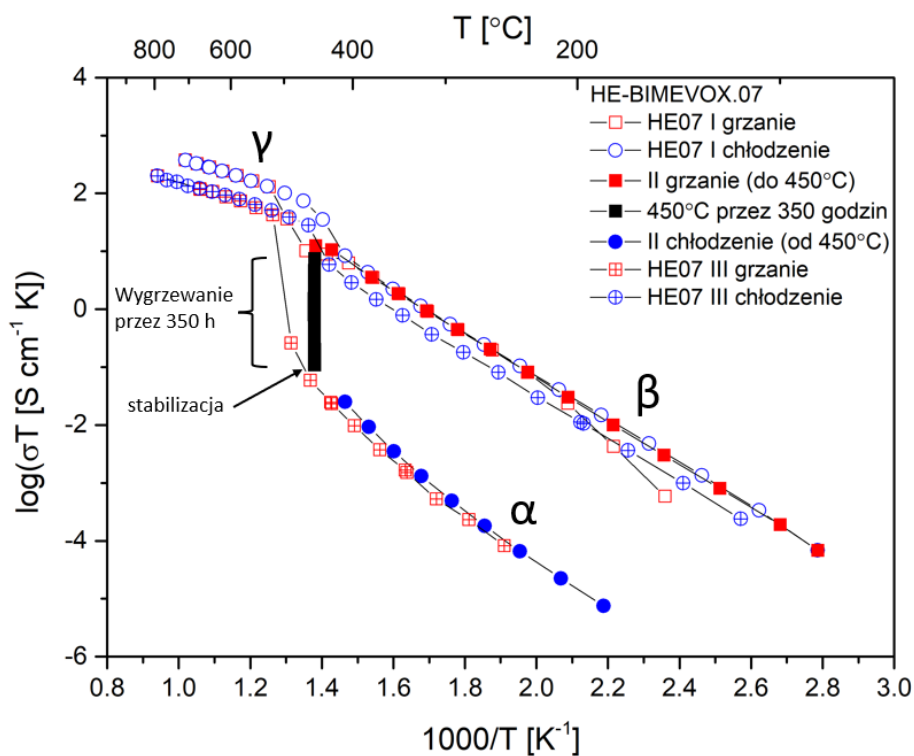
Porównując wyniki pomiaru liczb przenoszenia HE-BIMEVOX-ów z wynikami otrzymanymi dla klasycznych BIMEVOX-ów nie zauważono istotnego wpływu poczwórnego domieszkowania na składową jonową całkowitego przewodnictwa elektrycznego – wartości przewodności jonowej znajdują się w okolicy średniej przewodności jonowej w klasycznych BIMEVOX-ach. Wartość przewodności elektronowej w HE-BIMEVOX-ie również utrzymuje się w pobliżu wartości średnich (wyższe zmierzono dla BICUVOX-u).

7.3. Badanie stabilności przewodności HE-BIMEVOX-u

Stabilność czasowa HE-BIMEVOX-ów była badana dla trzech składów chemicznych ($x = 0.07, 0.10, 0.13$). Przeprowadzono badania przewodności elektrycznej w funkcji czasu wybranych próbek HE-BIMEVOX-u podczas długotrwałego wygrzewania w 450 °C. Takie badania są szczególnie istotne w kontekście ewentualnych zastosowań HE-BIMEVOX-u. Urządzenia elektrochemiczne mogą pracować w wyższej temperaturze, w której BIMEVOX-y występują w stabilnej fazie γ (np. 650 °C). Poprawa stabilności próbek wymaga zrozumienia czynników wpływających na niestabilność, więc w szczególności należy zbadać obszar, w którym stabilność może być zaburzona. Badane próbki zostały zmierzone metodą spektroskopii impedancyjnej w funkcji temperatury w cyklu grzania – chłodzenia (100 °C $\nearrow$ 800 °C $\searrow$ 100 °C), a następnie zagrzane do 450 °C, gdzie były poddawane badaniu przez 350 godzin.

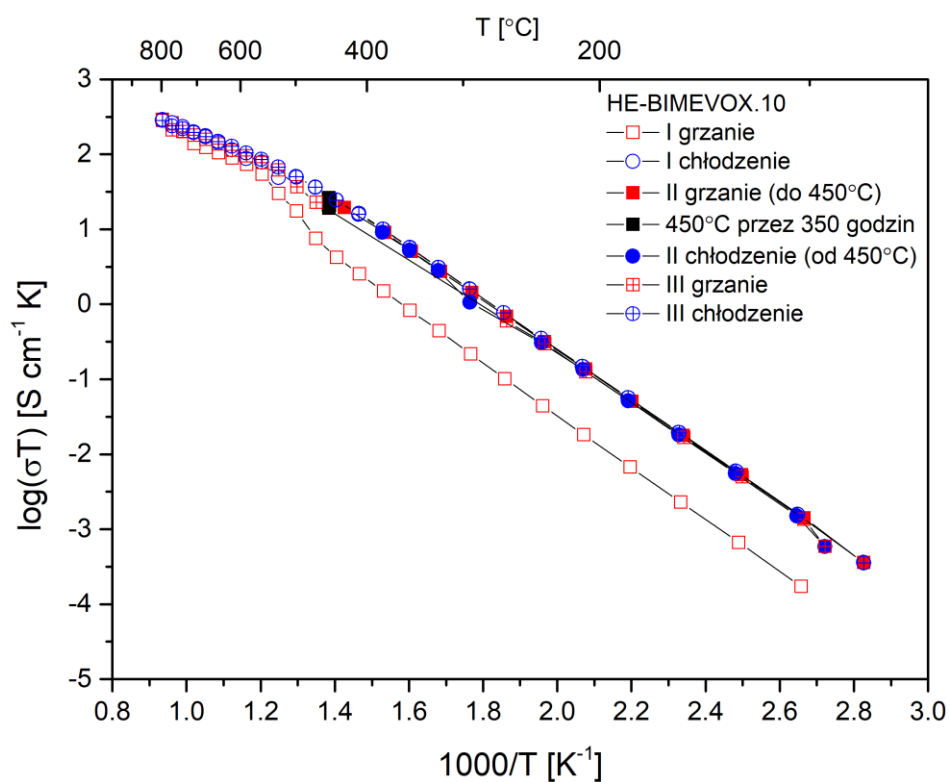
Próbka HE-BIMEVOX.07 podlega przejściu fazowemu $\gamma \rightarrow \beta$ w temperaturze wygrzewania, co widoczne jest na wykresie Arrheniusa jako skokowa zmiana wartości

przewodności (Rys. 7.19). Podczas wygrzewania w temperaturze 450 °C przewodność gwałtownie spada w ciągu pierwszych kilku godzin o dwa rzędy wielkości, a następnie stabilizuje się na nowym, niskim poziomie (widoczne na Rys. 7.22). Po schłodzeniu oraz powtórным nagraniu do wysokiej temperatury widoczny jest ponowny skok przewodności i powrót do przewodności odpowiadającej fazie γ . Zauważalny jest jednak fakt, że przewodność całkowita nie wraca dokładnie do wartości początkowych obserwowanych przed wygrzewaniem, co jest efektem degradacji elektrod platynowych naniesionych na próbkę przed pomiarem, a nie zmianami zachodzącymi w samej próbce. Choć nie zostało to potwierdzone bezpośrednimi badaniami strukturalnymi, to wyniki pośrednie wskazują, że długotrwałe wygrzewanie spowodowało przejście do fazy α . Wartość przewodności po wygrzewaniu jest bowiem porównywalna z wartością przewodności HE-BIMEVOX.05, który w niskich temperaturach występuje w fazie α (Rys. 7.2).

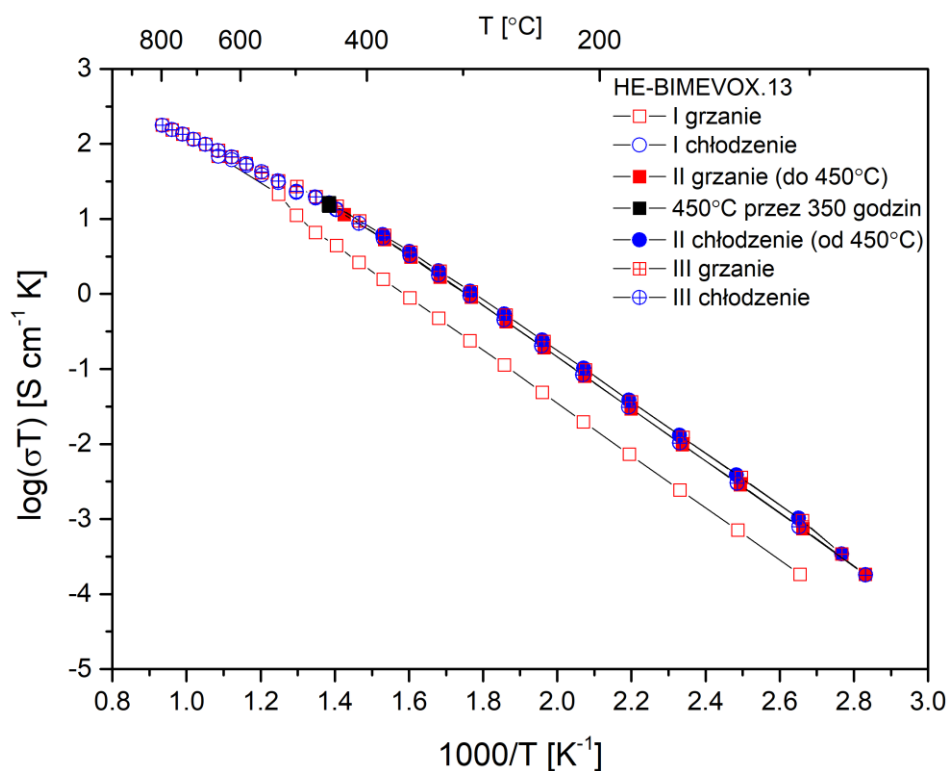


Rys. 7.19 Przewodność w funkcji temperatury próbki HE-BIMEVOX.07 dla następującej procedury: grzanie – chłodzenie, grzanie do 450 °C, wygrzewanie przez ok. 350 godzin, chłodzenie do 100 °C, grzanie – chłodzenie.

Próbki HE-BIMEVOX.10 oraz HE-BIMEVOX.13 zostały poddane analogicznemu wygrzewaniu w temperaturze 450 °C przez około 350 godzin (Rys. 7.20 i Rys. 7.21). Tutaj jednak zmiany przewodności i widm impedancyjnych były stosunkowo niewielkie (Rys. 10.9 i Rys. 10.10 w załączniku). Można zatem przyjąć, że tetragonalna faza γ (lub jej lekko uporządkowana forma γ') dla tych składów charakteryzuje się wysoką stabilnością, nie skutkując degradacją do mniej przewodzących faz α lub β .

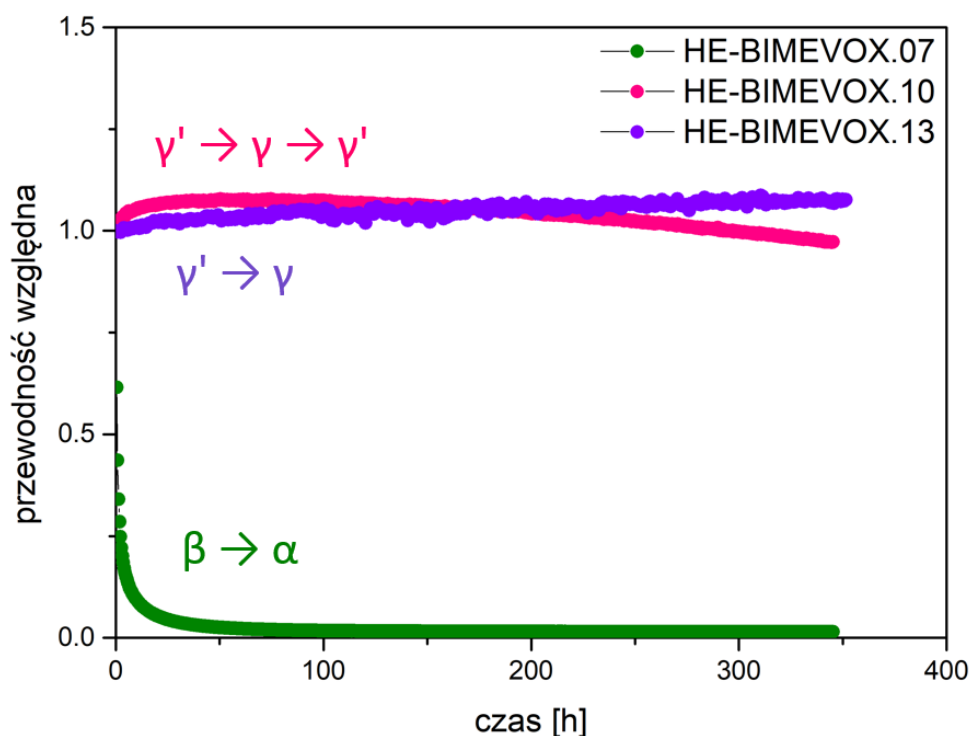


Rys. 7.20 Wykres Arrheniusa próbki HE-BIMEVOX.10 dla następującej procedury: grzanie – chłodzenie, grzanie do 450 °C, wygrzewanie przez około 350 godzin, chłodzenie do 100 °C, grzanie – chłodzenie.



Rys. 7.21 Wykres Arrheniusa próbki HE-BIMEVOX.13 dla następującej procedury: grzanie – chłodzenie, grzanie do 450 °C, wygrzewanie przez około 350 godzin, chłodzenie do 100 °C, grzanie – chłodzenie.

Na Rys. 7.22 przedstawiono zależność przewodności w funkcji czasu dla trzech zbadanych HE-BIMEVOX-ów. Próbka HE-BIMEVOX.07 już w pierwszych godzinach wygrzewania traci 90% początkowej przewodności, a po upływie 100 godzin wartość przewodności stabilizuje się na niższym poziomie (około 1% wartości przewodności początkowej). Ta gwałtowna zmiana wartości przewodności koreluje się z przejściem fazowym $\beta \rightarrow \alpha$. Próbki HE-BIMEVOX.10 i HE-BIMEVOX.13 utrzymują przewodność mniej więcej na stałym poziomie. Pewne niewielkie zmiany przewodności dla tych próbek mogą zależeć od chwilowych (nietrwałych) zmian w podsięci tlenowej związanych z porządkowaniem luk tlenowych lub zmianami stechiometrii tlenowej. W przypadku próbki $x = 0.13$ zaobserwowano lekki wzrost przewodności – prawdopodobnie próbka przechodziła powoli z fazy γ' do nieuporządkowanej fazy γ . W przypadku próbki $x = 0.10$ możliwe było zaobserwowanie procesu rozporządkowania fazy γ' do γ (lekki wzrost przewodności w pierwszych 50 godzinach wygrzewania), ale równowaga ta okazała się tutaj na tyle nietrwała, że nastąpił proces porządkowania luk tlenowych i powolne przejście do fazy γ' (spadek wartości przewodności).



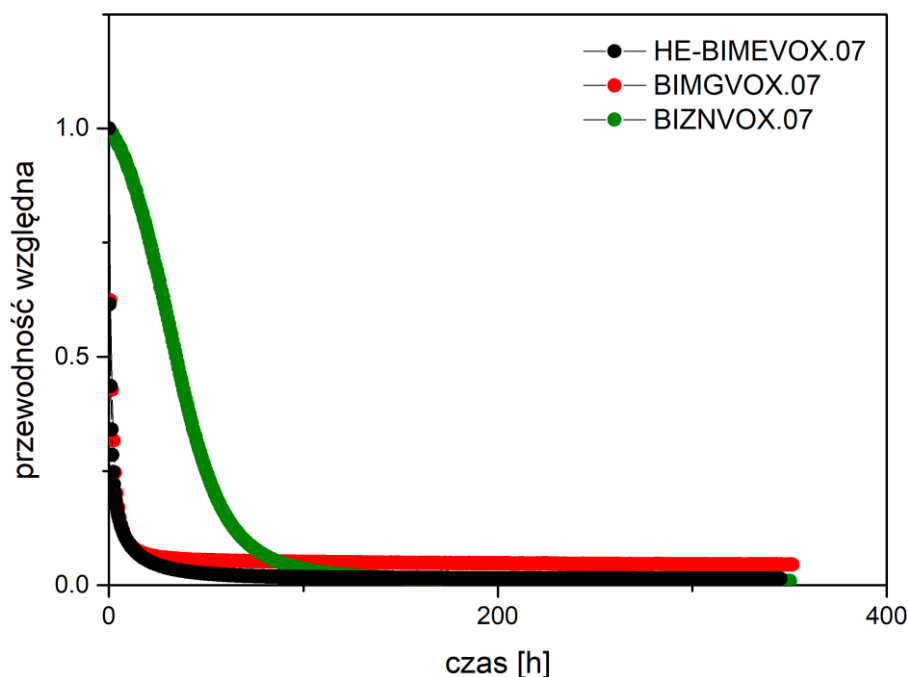
Rys. 7.22 Wykres przewodności w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w temperaturze 450 °C uzyskany dla związków HE-BIMEVOX.07, HE-BIMEVOX.10 i HE-BIMEVOX.13.

7.3.1. Porównanie stabilności przewodności BIMEVOX-ów

W celu zbadania wpływu poczwórnego domieszkowania na stabilność przeprowadzono pomiary przewodności całkowitej w funkcji czasu w stałej temperaturze 450 °C także dla

klasycznych jednoskładnikowych BIMEVOX-ów, tzn. dla BIMGVOX-u, BICUVOX-u, BINIVOX-u i BIZNVOX-u o różnym stopniu domieszkowania.

Rys. 7.23 przedstawia wyniki dla serii BIMEVOX-ów o składzie $x = 0.07$, które w temperaturze pokojowej występują w ortorombowej fazie β . Zmiany przewodności zostały obliczone w odniesieniu do zarejestrowanej wartości początkowej w temperaturze 450 °C.

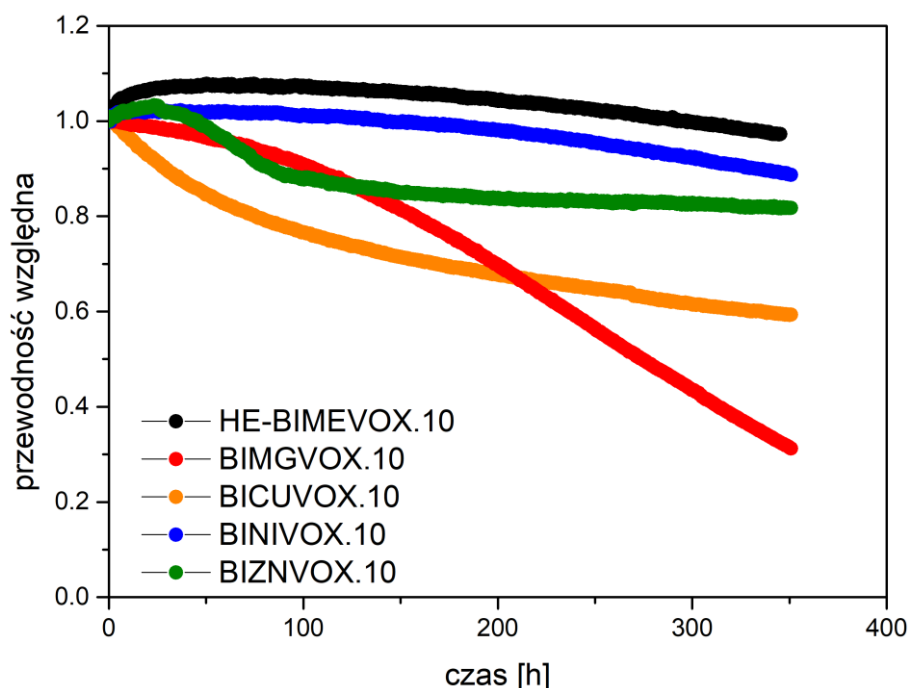


Rys. 7.23 Wykres przewodności względnej w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w temperaturze 450 °C próbek HE-BIMEVOX.07, BIMGVOX.07, BIZNVOX.07.

Wszystkie prezentowane składy wykazują gwałtowny spadek przewodności już w pierwszych godzinach (około 50 godzin) wygrzewania w temperaturze 450 °C. Równie duży spadek obserwuje się dla BIZNVOX.07, ale ustabilizowanie się przewodności na nowym, niższym poziomie trwa nieco dłużej (około 150 godzin). Przewodność każdego z badanych BIMEVOX-ów spada do 1.0 – 4.5 % przewodności początkowej. W efekcie pomiarów stabilnościowych badane próbki osiągają przewodność typową dla przewodności charakterystycznej dla jednoskośnej fazy α .

Na Rys. 7.24 przedstawiono wyniki pomiarów stabilnościowych dla BIMEVOX-ów o $x = 0.10$, które wykazują stabilizację tetragonalnej fazy γ' w temperaturze pokojowej. Dla składów HE-BIMEVOX.10 oraz BINIVOX.10 początkowo widoczny jest niewielki wzrost przewodności po czym następuje łagodny, powolny spadek. Podobnie zachowuje się BIZNVOX.10, jednak spadek przewodności jest wyraźniejszy (do poziomu 90% początkowej wartości) i mniej więcej po 100 godzinach stabilizuje się. Lekki wzrost przewodności można interpretować jako początek procesu przejścia fazowego $\gamma' \rightarrow \gamma$ z uporządkowanej struktury

w podsiéci tlenowej (γ') do nieuporządkowanej jej formy w fazie γ . Temperatura 450 °C dla domieszek HE i Ni jest tą temperaturą graniczną, dla której procesy porządkowania i rozporządkowania mogą zachodzić w obie strony. Po czasie stabilizacji fazy nieuporządkowanej w dalszym okresie następuje proces odwrotny (przyczyny tego nie są na chwilę obecną znane) – stopniowe przechodzenie do fazy γ' .



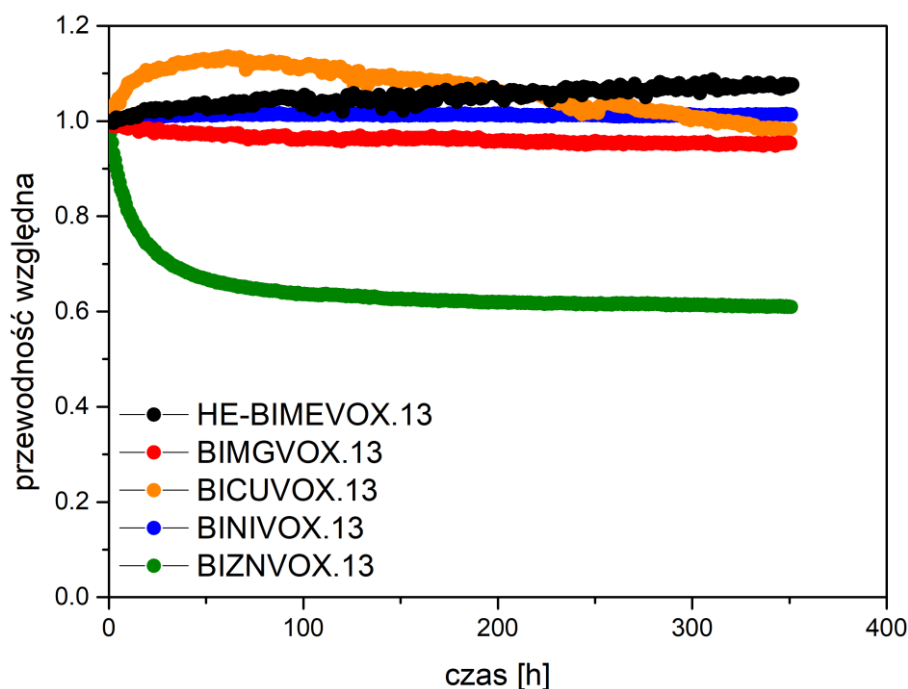
Rys. 7.24 Wykres przewodności względnej w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w temperaturze 450 °C próbek HE-BIMEVOX.10, BIMGVOX.10, BICUVOX.10, BINIVOX.10, BIZNVOX.10.

Kolejny trend to ciągły spadek przewodności podczas długotrwałego wygrzewania obserwowany dla próbki BICUVOX.10, gdzie przewodność początkowo spada bardziej gwałtownie (do 80% po 50 godzinach), a następnie wolniej (do około 60% po 350 godzinach) (jednak nie stabilizuje się nawet po 400 godzinach). Próbkę BIMGVOX.10 podobnie jak BICUVOX.10 charakteryzuje ciągły spadek przewodności, jednak początkowo jest on delikatny (do 90% w czasie 100 godzin), a następnie szybszy (do 30% po 350 godzinach). Tutaj proces ten można zinterpretować jako rozłożone w czasie dalsze porządkowanie się podsiéci tlenowej prowadzące do przejścia $\gamma' \rightarrow \beta$ (faza ortorombowa).

Jest prawdopodobne, że gdyby temperatura wygrzewania była nieco wyższa (około 480 °C) to przewodność wszystkich próbek by rosła – byłyby to temperatura powyżej temperatury przejścia fazowego i dominowałaby nieuporządkowana faza γ . Natomiast, gdyby temperatura wygrzewania była niższa (około 420 °C – poniżej temperatury przejścia $\gamma' - \gamma$) to prawdopodobnie przewodność wszystkich próbek malałaby ze względu na porządkowanie fazy

γ' , a przy odpowiednio długim wygrzewaniu próbki osiągnęłyby wtedy fazę α . Dla każdej z badanych próbek temperatura przejścia nieco się różni, dzięki czemu widoczne są różnice w przebiegach wykresów przewodności względnej w funkcji czasu.

Pomiary stabilności temperaturowej (w 450 °C) dla składów o strukturze tetragonalnej ($x = 0.13$) pokazują zwiększenie stabilności przewodności wszystkich badanych BIMEVOX-ów (Rys. 7.25). Cztery zmierzone próbki (HE-BIMEVOX.13, BICUVOX.13, BIMGVOX.13 i BINIVOX.13), po wygrzewaniu przez 350 godzin w temperaturze 450 °C wykazują zbliżoną wartość przewodności względnej, jednak przebieg wykresu dla każdej z próbek jest inny. Może być to spowodowane (podobnie jak dla BIMEVOX-ów $x = 0.10$) z różnicy temperatury, w której zachodzi przejścia fazowe poszczególnych BIMEVOX-ów. Przewodność próbki BIZNVOX.13 spada dość szybko i stabilizuje się na nowym poziomie około 65% wartości początkowej. Dla tej próbki, wygrzewanie odbywało się w temperaturze tuż poniżej temperatury przejścia $\gamma' \rightarrow \gamma$ i nastąpiło porządkowanie strukturalne w podsieci tlenowej, prawdopodobnie do fazy β . Odmienny przebieg zebrano dla próbki BICUVOX.13, której przewodność początkowo wzrosła (rozporządkowanie luk), a następnie malała (porządkowanie luk). W całym zakresie czasu najbardziej stabilne, czyli niezmiennające wartości przewodności podczas wygrzewania, są próbki BIMGVOX.13 oraz BINIVOX.13. Przewodność HE-BIMEVOX.13 w całym zakresie czasu wyróżnia się ciągłym delikatnym wzrostem przewodności (o około 10% po 350 godzinach).



Rys. 7.25 Wykres przewodności względnej w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w temperaturze 450 °C próbek HE-BIMEVOX.13, BIMGVOX.13, BICUVOX.13, BINIVOX.13, BIZNVOX.13.

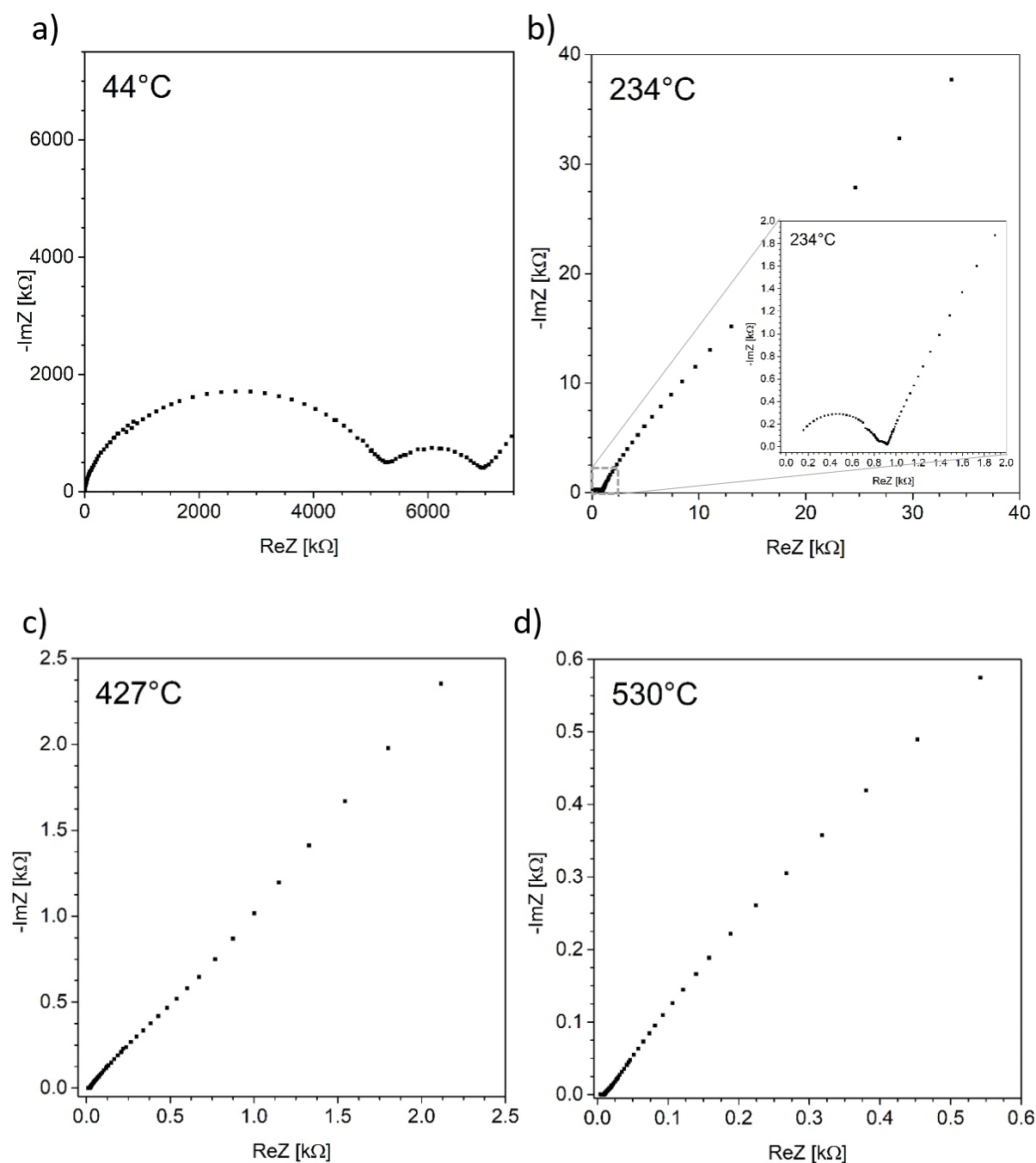
Porównując HE-BIMEVOX do ich klasycznych odpowiedników, wykres przewodności w czasie wygrzewania jest bardzo zbliżony do BINIVOX-u, jednak wyróżnia się najwyższą wartością przewodności względnej. Może być to spowodowane tym, że wprowadzenie nieporządku w podsięci kationowej ogranicza porządkowanie luk tlenowych i tym samym skutkuje większą stabilnością czasową przewodnictwa. Na tle pozostałych BIMEVOX-ów najbardziej wyróżnia się BIZNVOX, którego przewodność najszybciej stabilizuje się na nowym, niższym poziomie. Prawdopodobnie dla tej próbki proces porządkowania się podsięci tlenowej jest najbardziej intensywny. Być może domieszka Zn w większym stopniu asocjuje luki tlenowe prowadząc do strukturalnej fazy γ' lub nawet ortorombowej fazy β . Oprócz porządkowania się luk tlenowych, na wartość przewodności ma wpływ koncentracja luk tlenowych, która zmienia się wraz z temperaturą. Dodatkowo, niewielkie wahania temperatury w trakcie pomiaru mogą w pewnym stopniu wpływać na zachowanie próbki, szczególnie jeśli jest to temperatura, w której zachodzi przejście fazowe.

7.4. Badania relaksacji dielektrycznej HE-BIMEVOX-u

Pomiary spektroskopii impedancyjnej w szerokim zakresie częstotliwości nie tylko dostarczają informacji o przewodności (opozycji) całkowitej, ale także pozwalają na wyznaczenie szeregu parametrów dotyczących mobilnych nośników ładunku.

Na Rys. 7.26 przedstawiono przykładowe widma impedancyjne otrzymane dla próbki HE-BIMEVOX.13 o strukturze tetragonalnej typu γ . W niskich temperaturach (do około 220 °C) w zakresie wysokich częstotliwości widoczne są dwa półkola odpowiadające efektom zachodzącym wewnątrz próbki oraz fragment widma (półprosta) w zakresie niskich częstotliwości odpowiadający za procesy zachodzące na styku elektroda-próbka (Rys. 7.26 a), b)). Charakter procesów elektrycznych sprawia, że wraz ze wzrostem temperatury mierzone okno częstotliwości przesuwają się w prawo, uwidaczniając bardziej zjawiska zachodzące na złączu elektroda – próbka. Procesy wewnątrz próbki, stają się wtedy niewidoczne (ich przebieg wymagałby użycia jeszcze wyższych częstotliwości, co było eksperymentalnie poza możliwościami dostępnej aparatury pomiarowej). Dlatego w wysokich temperaturach widoczna jest tylko część widma odpowiadająca efektom na złączu próbka – elektroda i można jedynie wyznaczyć przewodność całkowitą próbki, którą określa punkt przecięcia drugiego półokręgu z osią odciętych (Rys. 7.26c), d)). Jednakże w niższych temperaturach widoczne dwa półokręgi pozwalają na wyznaczenie, oprócz oporu całkowitego również oporu ziaren i oporu obszarów międzyziarnowych w próbce polikrystalicznej.

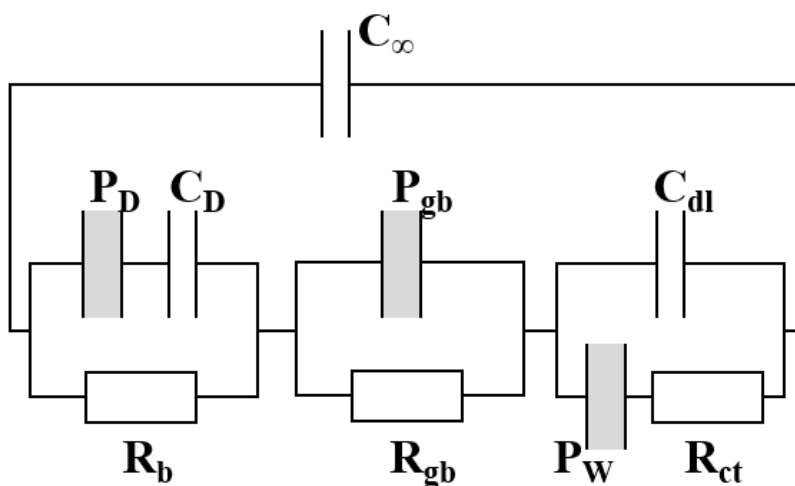
Powyższy sposób szacowania tych podstawowych parametrów elektrycznych odbywa się na podstawie przyjmowanego prostego elektrycznego modelu zastępczego, który wtedy zwykle składa się z szeregowego połączenia układów charakteryzujących dyspersję ładunkową w obszarach ziaren, obszarach międzyziarnowych i złączu próbka – elektroda.



Rys. 7.26 Widma impedancyjne HE-BIMEVOX.13 dla kilku wybranych temperatur.

Model układu zastępczego

Dalsza analiza widm impedancyjnych polegała na dopasowaniu odpowiedniego układu zastępczego, którego odpowiedź częstotliwościowa byłaby jak najbardziej zbliżona do wyników eksperymentalnych, a jednocześnie uwzględniały procesy fizyczne przedstawione w rozdziale 3.2.2.. Zmierzone dane impedancyjne badanych próbek BIMEVOX-ów modelowane były za pomocą rozbudowanego elektrycznego obwodu zastępczego przedstawionego na Rys. 7.27.



Rys. 7.27 Elektryczny model zastępczy dla układu HE-BIMEVOX.13.

Zaproponowany obwód zastępczy zawiera:

- kondensator C_∞ reprezentuje wysokoczęstotliwościową przenikalność elektryczną ϵ_∞ próbki;
- oporniki R_b i R_{gb} reprezentują odpowiednio opór elektryczny ziaren i obszarów międzyziarnowych próbki polikrystalicznej, natomiast element stałoprądowy P_{gb} reprezentuje pojemność obszarów międzyziarnowych;
- element stało-fazowy P_D i kondensator C_D modelują zjawiska relaksacyjne definiowane za pomocą funkcji Cole-Cole'a. Wartości parametrów obwodu zastępczego można przeliczyć do tych charakteryzujących zjawiska za pomocą zależności:

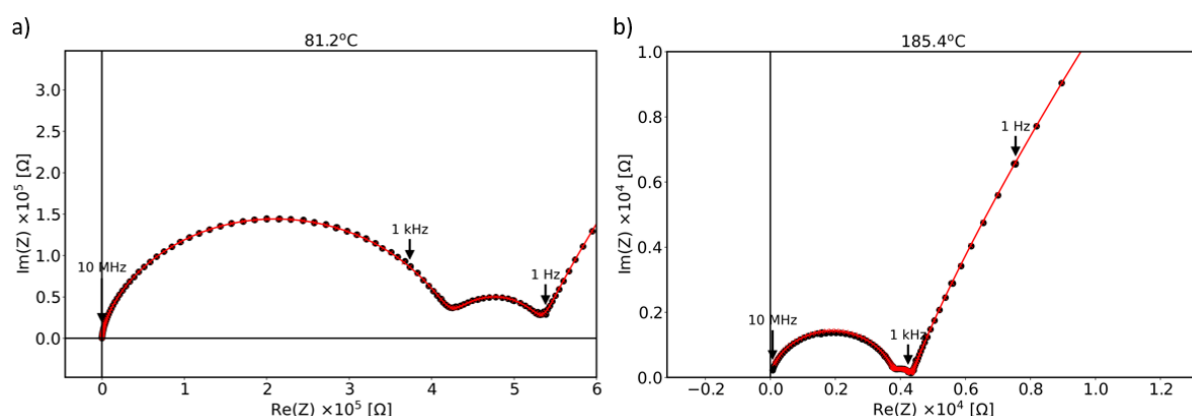
$$\sigma_0 = \frac{1}{R_b} \cdot \frac{d}{s}; \Delta\epsilon = \frac{C_D}{\epsilon_0} \cdot \frac{d}{s}; \omega_c = 2\pi f_c = \left(\frac{A_D}{C_D}\right)^{\frac{1}{(1-n)}}; \omega_o = 2\pi f_o = \left(R_b P_D \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right)\right)^{-\frac{1}{n}};$$

gdzie parametry d oznaczają długość próbki, s pole przekroju próbki odpowiadające powierzchni jednej elektrody;

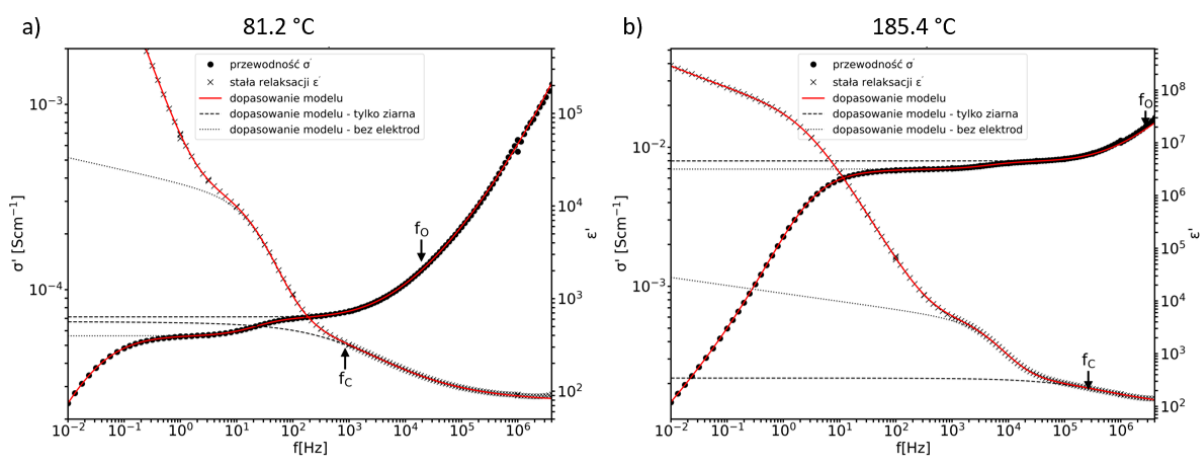
- pozostałe elementy C_{dl} (pojemność warstwy podwójnej), P , W (impedancja Warburga) i R_{ct} (oporność wymiany ładunku między próbką a elektrodą) modelują zjawiska zachodzące na złączu elektroda-próbka.

Wyżej wymieniony model mógł być dopasowany (za pomocą programu FIRDAC [112]) z zadowalającą dokładnością w zakresie temperatur ok. 50 – 250 °C. Przyjęte zostało, że niepewność wyznaczenia parametrów obwodu zastępczego nie powinna być większa niż 10%. Niektóre parametry, które nie wykazywały znaczącej zależności od temperatury, w celu dokładniejszego wyznaczenia innych parametrów, były uśredniane i przyjęte jako wartości stałe. Dlatego procedura dopasowania przebiegała dwuetapowo, najpierw dopasowywano wszystkie parametry bez ograniczeń, następnie kilka parametrów było ustalanych jako stałe i procedura dopasowania była powtarzana jeszcze raz w całym zakresie temperatur.

Rys. 7.28 przedstawia przykładowe widma impedancyjne wraz z dopasowaniem modelu zastępczego w dwóch wybranych temperaturach 80 °C i 185 °C, odpowiednio. Na Rys. 7.29 przedstawiono zależność części rzeczywistej zespolonej przewodności σ' oraz części rzeczywistej zespolonej stałej dielektrycznej w funkcji częstotliwości wraz z liniami dopasowania modelu zastępczego. Parametry dopasowania umieszczono w Tabeli 7.1.



Rys. 7.28 Widmo impedancyjne HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 80 °C (a) i 185 °C (b) wraz z dopasowaniem modelu zastępczego (czerwona linia).



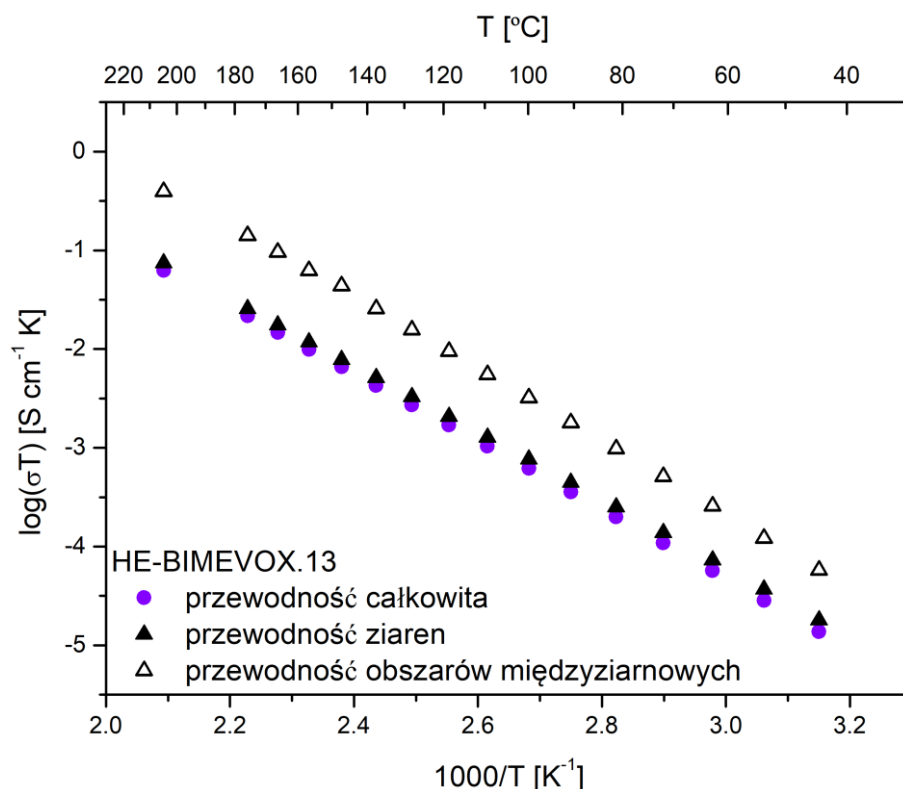
Rys. 7.29 Zależność części rzeczywistej zespolonej przewodności $\sigma'(\omega)$ oraz części rzeczywistej zespolonej stałej dielektrycznej $\epsilon'(\omega)$ w funkcji częstotliwości wraz z liniami dopasowania modelu zastępczego.

Tabela 7.1 Parametry dopasowania modelu zastępczego dla próbki HE-BIMEVOX.13 ($l/S = 0.301 \text{ cm}^{-1}$ – współczynnik geometryczny) otrzymane dla temperatury 81 °C i 185 °C.

Temperatura	81 °C		185 °C	
parametr	wartość	niep. wzgl.	wartość	niep. wzgl.
C_{∞}	$2.73 \cdot 10^{-11} \text{ F}$	0.9%	$2.86 \cdot 10^{-11} \text{ F}$	1.0%
C_D	$1.33 \cdot 10^{-10} \text{ F}$	0.9%	$7.27 \cdot 10^{-11} \text{ F}$	4.0%
A_D	$1.208 \cdot 10^{-8} \text{ F}$	3.0%	$1.248 \cdot 10^{-7} \text{ F}$	4.0%
n	0.48	–	0.48	–
R_b	$4.214 \cdot 10^5 \Omega$	0.1%	$3.776 \cdot 10^3 \Omega$	0.2%
R_{gb}	$1.134 \cdot 10^5 \Omega$	0.5%	$5.501 \cdot 10^2 \Omega$	2.0%
A_{gb}	$1.545 \cdot 10^{-7} \text{ F}$	2.0%	$3.388 \cdot 10^{-7} \text{ F}$	10.0%
n_{gb}	0.85	4.0%	0.84	8.0%
parametry elektrody				
C_{dl}	$4.383 \cdot 10^{-6} \text{ F}$	0.2%	$1 \cdot 10^{-14} \text{ F}$	<i>fixed</i>
A_1	$3.571 \cdot 10^{-6} \text{ F}$	0.3%	$1.556 \cdot 10^{-5} \text{ F}$	6.0%
n_1	0.56	0.3%	0.41	2.0%
A_2	$2.556 \cdot 10^{-6} \text{ F}$	4.0%	$2.478 \cdot 10^{-5} \text{ F}$	1.0%
n_2	0.57	6.0%	0.80	8.0%

Separacja przewodnictwa ziaren krystalicznych i obszarów międzyziarnowych

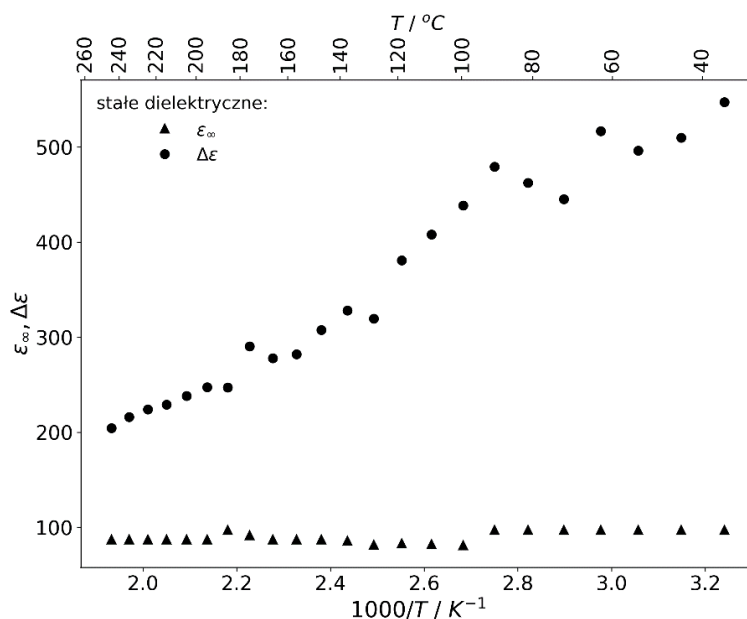
W niskich temperaturach widma impedancyjne dla dwóch składów (HE-BIMEVX.13 i HE-BIMEVOX.16) wykazują dwie dyspersje częstotliwościowe w postaci wyraźnie zaznaczonych półokręgów. W wyniku dopasowania wyznaczono wartości oporu ziaren i obszarów między ziarnami HE-BIMEVOX.13, które następnie przedstawiono na wykresie typu Arrheniusa (Rys. 7.30). W analizowanym zakresie temperatur oporność obszarów międzyziarnowych jest blisko o rząd wielkości mniejsza niż oporność ziaren. W wyższych temperaturach obserwuje się zanikanie oporności obszarów międzyziarnowych i przewodność ziaren jest niemal równa całkowitej przewodności próbek.



Rys. 7.30 Wykres przewodności całkowitej, ziaren i obszarów międzyziarnowych w funkcji odwrotności temperatury próbki HE-BIMEVOX.13.

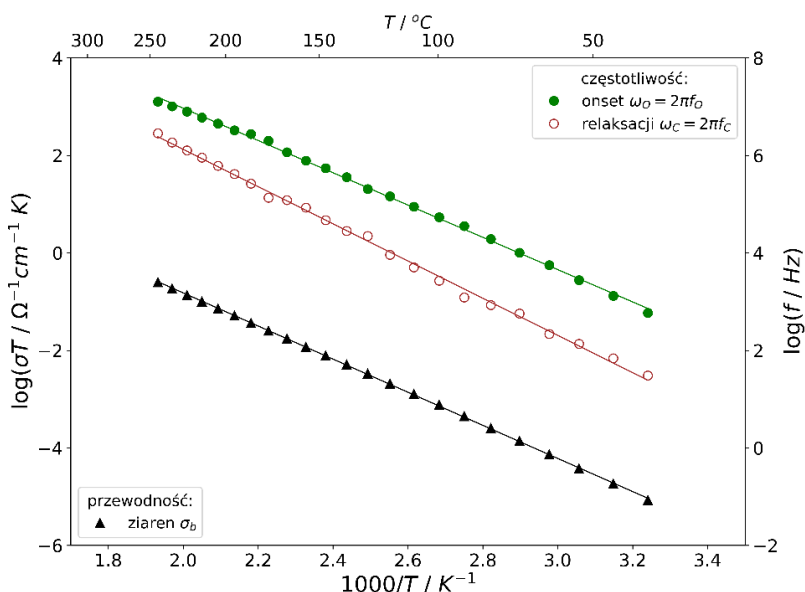
Relaksacja dielektryczna

Prezentowana na Rys. 7.31 wysokoczęstotliwościowa przenikalność elektryczna ϵ_∞ próbki HE-BIMEVOX.13 jest reprezentowana przez element pojemnościowy $C_\infty = \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{s}{d}$. W niskich temperaturach wartość tego parametru zmienia się niewiele (w granicach 87 – 91). Przewodność ziaren σ_0 jest reprezentowana przez oporność R_b . Zależność zespolonej jonowej przewodności ziaren w funkcji częstotliwości modelowana jest za pomocą parametrów C_D i P_D , połączonych szeregowo (Rys. 7.27). Szacowana wartość parametru n nie wykazuje zależności od temperatury i może być ustalona na poziomie $n = 0.48$. Siła relaksacji $\Delta\epsilon$, stowarzyszona z elementem C_D zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. Przewodność materiału międzyziarnowego, oraz procesy elektrodowe, nie były analizowane w pracy, były jednak dopasowywane, aby jak najdokładniej opisać właściwości ziaren oraz wyznaczyć parametry relaksacji dielektrycznej.



Rys. 7.31 Zależność parametrów stałych dielektrycznych od temperatury dla HE-BIMEVOX.13.

W przypadku przewodnika jonowego częstotliwość relaksacji ω_C i częstotliwość onset ω_O spełniają zależność temperaturową typu Arrhenius'a: $\omega(T) = \Omega \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)$. Rys. 7.32 przedstawia te zależności w porównaniu do przewodności ziaren dla HE-BIMEVOX.13. Dopasowanie wyżej wymienionej zależności Arrheniusa daje wartość energii aktywacji onset $E_{fO} = 0.657$ eV, która jest bliska energii aktywacji przewodności ziaren $E_{fob} = 0.674$ eV. Energia aktywacji częstotliwości relaksacji jest nieco wyższa ($E_{fC} = 0.757$ eV), co wynika poniekąd z subtelnej zależności $\Delta\epsilon$ od temperatury (co pokazane jest w pracach [15, 113]).



Rys. 7.32 Aktywacyjny charakter częstotliwości onset i relaksacji w funkcji temperatury w porównaniu do przewodności ziaren dla HE-BIMEVOX.13. Logarytmiczne osie pionowe zostały tutaj odpowiednio przeskalowane do jednakowej długości jednostkowej.

Uwzględniając mechanizm przewodnictwa jonowego w BIMEVOX-ach w fazie γ , który polega na przeskokach jonów tlenu pomiędzy "równikowymi" położeniami warstwy „wanadowej” [14, 42], można oszacować koncentrację nośników ładunku N_c (wzór 3.14), gdzie $a = 3.9252 \text{ \AA}$ przyjęto z pomiarów strukturalnych, $q = 3.2 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, współczynnik korelacji przeskoków został założony jako $\gamma = 1$, jednocześnie traktując częstotliwość *onset* ω_0 jako efektywną częstotliwość przeskoków ω_H .

Wartości efektywnej koncentracji nośników, obliczone z równania 3.14 w badanym zakresie temperatur zawarte są w zakresie $N_C = (1.44 \div 1.58) \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$. Biorąc pod uwagę koncentrację luk tlenowych wyliczaną nominalnie z wartościowości atomów założonej zgodnie ze wzorem chemicznym, oraz objętości komórki elementarnej $V = 238.4 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ szacowana koncentracja strukturalna wynosi $N_s = 5.83 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$. Zatem koncentracja nośników N_C jest tutaj w przybliżeniu 3.9 razy mniejsza niż koncentracja strukturalna N_s (w przypadku BIMGVOX.13 z pracy [15] wynosiło to 4.5 razy).

Na tę różnicę wpływ prawdopodobnie mają dwa czynniki. Pierwszy związany jest ze sposobem pomiaru przewodnictwa próbki polikrystalicznej, gdzie mechanizm przewodnictwa ziaren jest dwuwymiarowy. Wówczas przypadkowe ułożenie ziaren powoduje różnice na niekorzyść w porównaniu z pomiarami przeprowadzanymi na monokryształach (takich dotyczyłyby obliczenia N_s dla BICUVOX-u różnica jest około 2 na korzyść przewodnika monokrystalicznego [15]). Drugi czynnik związany jest z efektem asocjacji defektów, czyli wiązaniem luk tlenowych z otoczeniem domieszki.

Można zauważyć, że szacowana wartość N_C jest porównywalna z tą otrzymaną dla pojedynczo domieszkowanego BIMGVOX.13 w pracy [15] ($N_C = (1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$) w podobnym zakresie temperatur. Trzeba zatem stwierdzić, że w tym przypadku wielokrotnego domieszkowania atomami (tu: Mg, Cu, Ni, Zn) w HE-BIMEVOX-ie nie przyniosło wyraźnego zmniejszenia efektu asocjacji defektów.

Parametry przewodności jonowej σ_0 , siły relaksacji $\Delta\epsilon$ oraz częstotliwości relaksacji ω_C mogą być ze sobą powiązane za pomocą empirycznej relacji Barton-Nakajima-Namikawa (BNN):

$$\sigma_0 = P \omega_C \epsilon_0 \Delta\epsilon, \quad (7.5)$$

gdzie P jest parametrem zwykle bliskim jedności w przypadku przewodników szklistych, a w przewodnikach krystalicznych wartość ta jest większa niż 1. W pracy J. R. Dygasa [113] podana jest nowatorska interpretacja tego parametru. Parametr P_{BNN} jest miarą długości efektywnego przemieszczania się nośnika jonowego (*non-random hopping*) w trakcie polaryzacji, wyrażonego w jednostkach odległości między sąsiednimi położeniami sieciowymi,

między którymi może być realizowany elementarny przeskok. Określa to tzw. parametr Γ , który po przekształceniach definiowany jest jako

$$\Gamma^2 = \frac{1}{P} \frac{\omega_o}{\omega_c} = [P^{n-1} \cos(\pi n/2)]^{-1/n}. \quad (7.6)$$

W przypadku próbki HE-BIMEVOX.13 wartość tego parametru wynosi w przybliżeniu $\Gamma = 2.54$ w niskich temperaturach i stopniowo spada do wartości $\Gamma = 1.7$ w wyższych temperaturach. Są to wartości podobne do otrzymanych dla pojedynczo domieszkowanego polikrystalicznego BIMGVOX.13 w pracy [15], gdzie $\Gamma = 2.48$. Można jednak zauważyć, że wartość ta jest w kontraście do wartości $\Gamma = 4.7$ prezentowanej w przypadku monokrystalicznego BICUVOX.10 [113]. Zatem przemieszczenie jonowych nośników w trakcie polaryzacji następuje zdecydowanie dalej w przypadku próbki monokrystalicznej.

8. Podsumowanie

W niniejszej pracy scharakteryzowano właściwości strukturalne i elektryczne poczwórnie domieszkowanego BIMEVOX-u. Wieloskładnikowe domieszkowanie macierzystego związku $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ utworzyło nową rodzinę BIMEVOX-ów o wzorze ogólnym $\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2}$, gdzie $x = (0.05, 0.07, 0.10, 0.13, 0.16, 0.19, 0.22, 0.25, 0.30)$, zwaną dalej HE-BIMEVOX.x. Badany był taki zakres składów x , dla których występuje charakterystyczna warstwowa struktura BIMEVOX-u. Wprowadzenie poczwórnego domieszkowania miało na celu sprawdzenie, czy zwiększenie nieporządku w podsieci kationowej w warstwie „wanadowej” spowoduje uwolnienie większej liczby ruchliwych luk tlenowych w strukturze krystalicznej. Badano właściwości strukturalne i elektryczne w funkcji stopnia podstawienia atomów wanadu atomami domieszek oraz w funkcji temperatury.

Dla wszystkich wyżej wymienionych składów HE-BIMEVOX-ów wykonano podstawowe pomiary dyfrakcji rentgenowskiej w temperaturze pokojowej. Wykazano, że w zależności od stopnia domieszkowania HE-BIMEVOX występuje w różnych odmianach polimorficznych w temperaturze pokojowej. Najniżej domieszkowany HE-BIMEVOX.05 występuje w fazie α , która charakteryzuje się strukturą jednoskośną o grupie symetrii $C2/m$. Jest to struktura zbliżona do struktury macierzystego związku $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Nieco bogatszy w domieszki skład HE-BIMEVOX.07 w temperaturze pokojowej występuje w fazie β o strukturze ortorombowej, która opisana jest grupą przestrzenną $Amam$. Dalsze domieszkowanie ($x \geq 0.10$) prowadzi do występowania HE-BIMEVOX-ów w fazie γ o tetragonalnej strukturze i grupie przestrzennej $I4/mmm$ już w temperaturze pokojowej. Objętość komórki elementarnej rośnie wraz ze wzrostem poziomu domieszkowania, z lokalnym minimum dla $x = 0.10$, co odpowiada dolnej granicy występowania tetragonalnej fazy γ . W niniejszej pracy porównano parametry komórki elementarnej HE-BIMEVOX-u z parametrami komórek elementarnych innych BIMEVOX-ów (domieszkowanych pojedynczo Mg, Zn, Ni) w funkcji składu. HE-BIMEVOX charakteryzuje się jedną z największych wartości stałej sieci c oraz jedną z najmniejszych wartości parametru a spośród porównywanych BIMEVOX-ów. Może to świadczyć o niewielkiej deformacji oktaedrów warstwy wanadowej, które ulegają ściśnięciu w płaszczyźnie podstawy (a), a rozszerzeniu w kierunku c . Wspomniana deformacja nie odzwierciedla się w objętości komórki elementarnej, która nie odbiega wartościami od objętości innych BIMEVOX-ów. Powyżej opisane zmiany mogą świadczyć o pewnych zmianach charakteru wiązań między warstwami. Podczas gdy interakcja między warstwowa ma zasadniczo charakter jonowy, krótsze odległości między tlenami w położeniu O(4) w warstwie wanadowej z atomami

bizmutu w warstwie bizmutowej wprowadzają pewien stopień kowalencyjny w interakcjach między warstwami.

W niniejszej pracy określono parametry komórki elementarnej w funkcji temperatury dla kilku wybranych składów $x = 0.05, 0.07, 0.13$, które w temperaturze pokojowej występują w fazach odpowiednio: α , β i γ . Badania pokazują, że w wysokich temperaturach wszystkie składy HE-BIMEVOX-u występują w tetragonalnej fazie γ . Szczegółowe badania struktury krystalicznej metodą dyfrakcji neutronów związku HE-BIMEVOX.13 uwiarygodniły (niemożliwe do scharakteryzowania w dyfrakcji rentgenowskiej) występowanie niskotemperaturowej fazy γ' , która związana jest z nadstrukturą podsieci anionowej związanej z porządkowaniem się luk tlenowych. Dodatkowo, dyfrakcja neutronów pozwoliła na wyznaczenie obsadzenia poszczególnych pozycji tlenowych i wyliczenie występowania różnych koordynacji jonów wanadu w warstwie „wanadowej”. W większym udziale występuje 4-krotna koordynacja wanadu, co potwierdzają badania lokalnej struktury metodą XAFS oraz skorelowane z nimi symulacje RMC BIZNVOX-u.

Dużo uwagi poświęcono określeniu właściwości elektrycznych HE-BIMEVOX-ów. Dla wszystkich składów x (0.05 – 0.30) wykonano pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej, dzięki czemu określono wartość przewodności całkowitej w funkcji temperatury. Na tej podstawie przedstawiono wartość przewodności elektrycznej w wysokiej i niskiej temperaturze w funkcji składu x . W wysokiej temperaturze (powyżej 500 °C) wszystkie próbki wykazują wysokie przewodnictwo związane z tetragonalną fazą γ . W niższych temperaturach dla składów $x = 0.05$ oraz $x = 0.07$ widoczne są przejścia fazowe (skokowe zmiany wartości przewodności), które są skorelowane ze zmianami widocznymi na dyfraktogramach rentgenowskich w funkcji temperatury. Dla składów o $x \geq 0.10$ wraz ze wzrostem domieszkowania spada wartość przewodności elektrycznej, co można tłumaczyć asocjacją luk tlenowych wokół domieszek. Domieszkowanie $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ metalami dwuwartościowymi wprowadza dodatkowe luki tlenowe do struktury krystalicznej, co przy małym stopniu domieszkowania wiąże się ze zwiększaniem liczby ruchliwych nośników ładunku. Po przekroczeniu $x = 0.13$ wprowadzanie dodatkowych luk tlenowych powoduje spadek wartości przewodności, co jest spowodowane mniejszą liczbą ruchliwych nośników. Jest to widoczne również dla innych BIMEVOX-ów, choć dla niektórych domieszek (np. Mg, Ni) wysoka przewodność w niskich temperaturach utrzymuje się na podobnym poziomie dla szerszego zakresu parametru x . Może być to związane z preferowaną koordynacją poszczególnych domieszek. Zarówno Mg^{2+} , jaki i Ni^{2+} preferują koordynację 6-krotną, natomiast Zn^{2+} preferuje koordynację 4-krotną. Obliczona efektywna koncentracja nośników HE-BIMEVOX.13 jest nieco większa niż dla BIMGVOX.13, jednak

nadal około 4 razy niższa niż teoretyczna koncentracja nośników jonowych. Sugeruje to, że nie jest widoczny wyraźny wpływ wieloskładnikowego domieszkowania i w HE-BIMEVOX-ie również dochodzi do asocjacji luk tlenowych. Wykres wartości przewodności w funkcji składu dla HE-BIMEVOX swoją charakterystyką przypomina odpowiadający mu wykres dla BIZNVOX, co może być związane z dominującym udziałem jonów Zn^{2+} w blokowaniu wokół siebie luk tlenowych. Zatem w przypadku HE-BIMEVOX-ów wprowadzenie większej liczby luk tlenowych (dla składów $x > 0.10$) nie prowadzi do wzrostu przewodności – użyte domieszki (Cu, Mg, Ni, Zn) prawdopodobnie wiążą wprowadzone defekty (luki tlenowe) blokując ich swobodniejszy ruch. Taka asocjacja luk tlenowych zaznacza się wyraźnie w większych wartościach energii aktywacji przewodnictwa dla niższych temperatur i dla składów domieszki $x \geq 0.13$. Energia aktywacji przewodnictwa zmienia się w dwóch zakresach temperatur – w niskich i wysokich temperaturach. W wysokich temperaturach (powyżej 500 °C) energia stale rośnie wraz z rosnącym parametrem x . Wszystkie badane składy w wysokiej temperaturze występują w wysoko przewodzącej fazie γ , w której najwyższą wartość przewodności osiąga macierzysty związek $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. W zakresie niższych temperatur (poniżej 500 °C) próbki o niskim poziomie domieszkowania zmieniają strukturę do fazy α lub β , co znacząco obniża wartość przewodności. Początkowo, w niskich temperaturach wraz z rosnącym parametrem x energia aktywacji przewodności maleje i osiąga minimum dla $x = 0.10$ (początek występowania fazy γ w niskich temperaturach), po czym stopniowo rośnie wraz z rosnącym parametrem x . Po osiągnięciu minimalnej energii aktywacji przewodnictwa dalsze domieszkowanie (wprowadzanie luk tlenowych) nie zwiększa liczby ruchliwych nośników ładunku. Zatem nasuwa się wniosek, że decydującym czynnikiem w procesie migracji jonów tlenu odgrywają jednak specyficzne własności jonów wanadu, które dynamicznie zmieniają swój stan walencyjny i koordynację tlenową.

Badania liczb przenoszenia pozwoliły na ustalenie charakteru przewodnictwa HE-BIMEVOX-ów. Zbadano próbki w szerokim zakresie składów x i zauważono, że w temperaturach poniżej 600 °C wszystkie próbki charakteryzuje jonowe przewodnictwo (blisko 100 %), natomiast powyżej tej temperatury udział przewodnictwa jonowego stopniowo maleje ze wzrostem poziomu domieszkowania. Energia aktywacji przewodności jonowej dla każdego ze składów w całym zakresie temperatur, w których prowadzono pomiary nie zmienia się. Natomiast energia aktywacji przewodności elektronowej widocznie zmienia swoją wartość w funkcji temperatury dla składów $x \geq 0.13$. W celu porównania otrzymanych wyników z klasycznymi BIMEVOX-ami wykonano badania liczb przenoszenia kilku próbek z pojedynczą domieszką. Wszystkie porównywane BIMEVOX-y wykazują dominujące

przewodnictwo jonowe w całym zakresie temperatur, w których prowadzono pomiary. Wyraźna różnica występuje w charakterystyce przewodności elektronowej, dla dwóch próbek (BIZNVOX.13 i BICUVOX.10) – energia aktywacji nie zmienia wartości, w przeciwieństwie do pozostałych próbek (BIMGVOX.13, BINIVOX.13 i HE-BIMEVOX.13).

Biorąc pod uwagę możliwe zastosowanie badanych związków została zbadana stabilność czasowa przewodności wybranych składów HE-BIMEVOX-ów i przykładowych klasycznych BIMEVOX-ów. BIMEVOX-y występujące w temperaturze pokojowej w fazie β (HE-BIMEVOX.07, BIMGVOX.07, BIZNVOX.07) podczas wygrzewania w temperaturze 450 °C (tuż przed osiągnięciem wysokotemperaturowej fazy γ) już w pierwszych godzinach zmniejszają przewodność do poziomu kilku procent wartości początkowej, co potwierdza niestabilność ortorombowej fazy β -BIMEVOX-u. Kolejne dwie serie pomiarowe dotyczą BIMEVOX-ów o $x = 0.10$ i $x = 0.13$ (HE-BIMEVOX oraz BIMEVOX-y z pojedynczą domieszką Mg, Cu, Zn, Ni). Próbki o składzie BIMEVOX.10 są na granicy występowania fazy γ , a dokładniej niskotemperaturowej uporządkowanej fazy γ' . Pod wpływem temperatury bliskiej przejściu $\gamma' - \gamma$ uporządkowana faza częściowo ulega rozporządkowaniu, co jest widoczne na wykresach stabilności czasowej przewodności jako wzrost względnej przewodności dla próbek HE-BIMEVOX.10, BINIVOX.10 oraz BIZNVOX.10. Następnie podsić tlenowa ponownie porządkuje się przez co przewodność względna spada. Dla próbki poczwórnie domieszkowanej oraz BINIVOX.10 zarówno wzrost jak i spadek przewodności względnej sięga około 10% w czasie wygrzewania 350 godzin. Pozostałe mierzone próbki wykazują większy spadek przewodności (do około 60% wartości przewodności początkowej w przypadku BICUVOX.10), a próbka BIMGVOX.10 nie osiąga ustabilizowania wartości przewodności nawet po 350 godzinach i spada poniżej 20% wartości przewodności początkowej. Obie próbki (z domieszką magnezu i miedzi) nie zwiększają przewodności, więc można wnioskować, że w całym procesie wygrzewania następowało porządkowanie podsić tlenowej. Zdecydowanie bardziej stabilne podczas wygrzewania są BIMEVOX.13. Próbki domieszkowane magnezem i niklem przez 350 godzin wygrzewania w 450 °C nie zmieniają znacząco wartości przewodności. Probka domieszkowana miedzią początkowo zwiększa wartość przewodności o 10%, po czym stopniowo ją zmniejsza, nie stabilizując się na nowym poziomie po 350 godzinach. Probka HE-BIMEVOX.13 stale zwiększa przewodność (10% po 350 godzinach wygrzewania). Probka z domieszką cynku jako jedyna zmniejszyła wartość przewodności do 60% wartości początkowej i ustabilizowała się już po około 50 godzinach wygrzewania. Przed wygrzewaniem w stałej temperaturze próbka prawdopodobnie osiągnęła nieuporządkowaną fazę γ i w pierwszym etapie wygrzewania doszło przejścia $\gamma - \gamma'$.

W badaniach stabilności czasowej przewodności elektrycznej istotne jest w jakim stanie jest próbka i warto poszerzyć badania o większy zakres temperatur oraz różną historię termiczną przed wygrzewaniem.

Podsumowując, udało się uzyskać monofazowy związek poczwórnie domieszkowanego BIMEVOX-u w szerokim zakresie parametru x , co potwierdza, że wieloskładnikowe domieszkowanie pomaga w stabilizacji struktury. W porównaniu do innych BIMEVOX-ów nie zaobserwowano istotnego wpływu wieloskładnikowego domieszkowania na temperaturę syntezy i spiekania związków. Badania strukturalne pokazują, że objętość komórki elementarnej HE-BIMEVOX-u rośnie ze wzrostem poziomu domieszkowania oraz ze wzrostem temperatury. Parametry komórki elementarnej a i c sugerują niewielką deformację warstwy „wanadowej” względem klasycznych BIMEVOX-ów.

Przewodność HE-BIMEVOX-ów jest co do wartości bardzo zbliżona do przewodności klasycznych BIMEVOX-ów. W przewodnikach jonów tlenu występuje asocjacja luk tlenowych, a wieloskładnikowe domieszkowanie może wzmocnić ten efekt (np. w YSZ). W przypadku HE-BIMEVOX-ów obliczona efektywna koncentracja nośników jest nieco wyższa niż dla klasycznego odpowiednika BIMEVOX-u. Pokazuje to, że wieloskładnikowe domieszkowanie nie spowodowało uwięzienia luk tlenowych w większym stopniu niż przy pojedynczym domieszkowaniu. Znaną cechą materiałów wysokoentropowych jest ich stabilność, co w HE-BIMEVOX-ie również jest zauważalne. Podczas wielogodzinnego wygrzewania próbek w fazie γ zauważono, że przewodność HE-BIMEVOX utrzymuje się na wysokim poziomie, podczas gdy dla klasycznych BIMEVOX-ów obserwowano spadek przewodności. Zbadanie charakteru przewodnictwa elektrycznego potwierdziło, że poczwórnie domieszkowane BIMEVOX-y wykazują wysoką składową przewodnictwa jonowego w całkowitym przewodnictwie elektrycznym.

Dalsze badania nad HE-BIMEVOX-ami skupią się nad badaniem stabilności czasowej struktury krystalicznej, szczególnie w okolicy temperatury przejść fazowych. Inspirujące są również wyniki analizy parametrów relaksacji dielektrycznej, które nie były zbadane w szerokim zakresie parametru x HE-BIMEVOX-u i innych BIMEVOX-ów. Kontynuując badania nad rodziną wysokoentropowych BIMEVOX-ów można je rozszerzyć o zastosowanie większej liczby domieszek lub większą różnorodność metali, np. pod względem wartościowości czy promienia jonowego. Kluczowym pod względem zwiększenia przewodności jest zwiększenie liczby ruchliwych nośników. Aby ten efekt był lepiej widoczny być może należy zastosować wieloskładnikowe domieszkowanie metalami o zmiennej walencyjności.

9. Bibliografia

- [1] S. P. S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings i A. Kulkarni, *Journal of the Australian Ceramics Society*, tom 50, pp. 23 - 37, 2014.
- [2] A. Hauch, S. H. Jensen, S. D. Ebbesen i M. Mogensen, *Risoe Reports*, tom 1608, pp. 237 - 338, 2009.
- [3] R. Kungas, P. Blennow, T. Heiredal-Clausen, T. Holt, J. Rass-Hanses, S. Primdahl i J. B. Hanses, *ECS Trans.*, tom 78, pp. 2879 - 2884, 2017.
- [4] W. Jakubowski, *Przewodniki superjonowe*, Warszawa: PWN, 1988.
- [5] J. C. Boivin i G. Mairesse, *Chem. Mater.*, tom 10, pp. 2870 - 2888, 1998.
- [6] F. Abraham, M. F. Debrieuille-Gresse, G. Mairesse i G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, tom 28, pp. 529 - 532, 1988.
- [7] A. M. Azad, S. Larose i S. A. Akbar, *Journal of Material Science*, tom 29, p. 4135, 1994.
- [8] B. Aurivillius, *Ark. Kemi*, tom 2, p. 519, 1950.
- [9] F. Abraham, J. C. Boivin, G. Mairesse i G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, tom 40, pp. 934 - 937, 1990.
- [10] R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham i G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, tom 70, pp. 248 - 252, 1994.
- [11] C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballeggh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo i J-P. Maria, *Nature Communications*, tom 6, p. 8485, 2015.
- [12] F. Krok, I. Abrahams, D. Bangobango, W. Bogusz i J. A. G. Nelstrop, *Solid State Ionics*, tom 111, pp. 37 - 43, 1998.
- [13] F. Krok, I. Abrahams, A. Zadrozna, M. Małys, W. Bogusz, J. A. G. Nelstrop i A. J. Bush, *Solid State Ionics*, tom 119, pp. 139 - 144, 1999.

- [14] M. Małys, *Rozprawa doktorska pt: Struktura krystaliczna i właściwości elektryczne BIMGVOX-u*, Politechnika Warszawska, 2001.
- [15] J. R. Dygas, M. Małys, F. Krok, W. Wrobel, A. Kozanecka i I. Abrahams, *Solid State Ionics*, tom 176, pp. 2085 - 2093, 2005.
- [16] K. Funke, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, tom 14, 2013.
- [17] F. K. W. Bogusz, *Elektrolity Stałe*, Warszawa: WNT, 1995.
- [18] J. A. Kilner, *Solid State Ionics* 129, p. 13, 2000.
- [19] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, nr 751, pp. 751 - 767, 1976.
- [20] S. J. Skinner i J. A. Kilner, *Materials Today*, p. 30, 2003.
- [21] W. Wróbel, *Praca magisterska pt: Własności strukturalne i elektryczne BIZRVOX-u w obszarze silnego domieszkowania*, Warszawa: Wydział Fizyki PW, 2000.
- [22] S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics*, tom 52, pp. 23 - 32, 1992.
- [23] H. Inaba i H. Tagawa, *Solid State Ionics*, tom 83, pp. 1 - 16, 1996.
- [24] T. Takahashi, H. Iwahara i Y. Nagai, *J. Electrochem. Soc.*, tom 117, p. 244, 1970.
- [25] H. A. Hartwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, tom 444, p. 151, 1978.
- [26] H. A. Harwig i J. W. Weenk, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, tom 444, nr 1, pp. 167 - 177, 1978.
- [27] H. A. Hartwig i A. G. Gerards, *Thermochimica Acta*, tom 28, p. 121, 1979.
- [28] E. M. Levin i R. S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A*, tom 68A, p. 189, 1964.
- [29] G. Mairesse, *Fast Ion Transp. Solids.*, pp. 271 - 290, 1993.
- [30] J. C. Boivin, *Int. J. Inorg. Mater.*, tom 3, p. 1261, 2001.
- [31] T. Takahashi, H. Iwahara i T. Arao, *J. Appl. Electrochem.*, tom 5, pp. 187 - 195, 1975.

- [32] M. J. Verkerk i A. J. Burggraaf, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.*, tom 128, pp. 75 - 82, 1981.
- [33] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe i F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, tom 19, pp. 1801 - 1826, 1999.
- [34] R. S. Roth i T. L. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A*, tom 66, p. 451, 1962.
- [35] T. Takahashi, H. Iwahara i T. Esaka, *J. Electrochem. Soc.*, tom 124, p. 1563, 1977.
- [36] M. Huve, R. N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse i G. Tebdeloo, *J. Mater. Chem.*, tom 6, p. 1339, 1996.
- [37] G. Mairesse, *Fast Ion Transport in Solids*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1993.
- [38] G. Mairesse, P. Roussel, R. N. Vannier, M. Anne, C. Pirovano i G. Nowogrocki, *Solid State Sciences*, tom 5, p. 851, 2003.
- [39] O. Joubert, A. Jouanneaux i M. Ganne, *Materials Research Bulletin*, tom 29, nr 2, pp. 175 - 184, 1994.
- [40] G. Mairesse, P. Roussel, R. N. Vannier, M. Anne i G. Nowogrocki, *Solid State Sciences*, tom 5, nr 6, pp. 861 - 869, 2003.
- [41] J. C. Boivin, R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham i G. Nowogrocki, *ISSI Lett.* 3, tom 14, nr 4, 1992.
- [42] I. Abrahams i F. Krok, *J. Mater. Chem.*, tom 12, pp. 3351 - 3362, 2002.
- [43] F. Krok, I. Abrahams, M. Malys, W. Bogusz, J. R. Dygas, J. A. G. Nelstrop i A. J. Bush, *Solid State Ionics*, tom 136, pp. 119 - 125, 2000.
- [44] Y. Yue, A. Dzięgielewska, S. Hull, F. Krok, R. M. Whiteley, H. Toms, M. Malys, M. Zhang, H. Yan i I. Abrahams, *Journal of Materials Chemistry A*, tom 10, pp. 3793 - 3807, 2022.
- [45] Y. Yue, A. Dzięgielewska, F. Krok, R. M. Whiteley, H. Toms, M. Malys, H. Yan i I. Abrahams, *J. Phys. Chem. C*, tom 126, pp. 2108 - 2120, 2022.

- [46] Y. Yue, A. Dzięgielewska, M. Zhang, S. Hull, F. Krok, R. M. Whiteley, H. Toms, M. Małys, X. Huang, M. Krynski, P. Miao, H. Yan i I. Abrahams, *Chem. Mater.*, tom 35, pp. 189 - 206, 2023.
- [47] W. Wróbel, I. Abrahams, F. Krok, A. Kozanecka, S. C. M. Chan, M. Małys, W. Bogusz i J. R. Dygas, *Solid State Ionics*, tom 176, pp. 1731 - 1737, 2005.
- [48] H. Cho, G. Sakai, K. Shimano i N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, tom 109, pp. 307 - 314, 2005.
- [49] A. Krylov, Y. V. Emel'yanova, M. Morozova, E. Buyanova, S. Petrova i A. Logvinovich, *Inorg. Mater.*, tom 55, pp. 1297 - 1302, 2019.
- [50] O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, R. N. Vannier i G. Mairesse, *Solid State Ionics*, tom 73, pp. 309 - 318, 1994.
- [51] R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham i G. Nowogrocki, *Journal of solid state chemistry*, tom 103, pp. 441 - 446, 1993.
- [52] E. Dereeper, P. Briois i A. Billard, *Thin Solid Films*, tom 591, pp. 219 - 223, 2015.
- [53] D. S. Khaerudini, G. Guan, P. Zhang i A. Abudula, *Ionics*, tom 22, pp. 93 - 97, 2016.
- [54] M. Małys, F. Krok, I. Abrahams, W. Wróbel, A. Kozanecka, J. Nowiński, W. Bogusz i J. Dygas, *Phys. Stat. Sol.*, tom 198, pp. 357 - 363, 2003.
- [55] W. Wróbel, *Rozprawa doktorska pt: Strukturalne i elektryczne właściwości układu Bi₂O₃ - V₂O₅ - ZrO₂*, Warszawa: Wydział Fizyki Politechnika Warszawska, 2004.
- [56] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu i Y. Yang, *Materials Today*, tom 19, p. 349, 2016.
- [57] D. B. Miracle i O. N. Senkov, *Acta Materialia*, tom 122, pp. 448 - 511, 2017.
- [58] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight i A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, tom 375, pp. 213 - 218, 2004.
- [59] C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen i T. T. Shun, *Metall. Mater. Trans. A*, tom 35A, pp. 1465 - 1469, 2004.

- [60] J. W. Yeh, S. K. Chen, J. W. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau i S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans. A*, tom 35A, pp. 2533 - 2536, 2004.
- [61] K. T. Butler, A. Walsh, A. K. Cheetham i G. Kieslich, *Chemical Science*, tom 7, pp. 6316 - 6324, 2016.
- [62] D. Berardan, S. Franger, A. K. Meena i N. Dragoe, *Journal of Materials Chemistry A*, tom 4, pp. 9536 - 9541, 2016.
- [63] D. Berardan, S. Franger, D. Dragoe, A. K. Meena i N. Dragoe, *Phys. Status Solidi RRL*, tom 10, pp. 328 - 333, 2016.
- [64] S. Jiang, T. Hu, J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin, T. Harrington, K. Vecchio i J. Luo, *Scripta Materialia*, tom 142, pp. 116 - 120, 2018.
- [65] M. Gazda, T. Miruszewski, D. Jaworski, A. Mielewczyk-Gryń, W. Skubida, S. Wachowski, P. Winiarz, K. Dzierzgowski, M. Łapińska, I. Szpunar i E. Dzik, *ACS Materials Lett.*, tom 2, pp. 1315 - 1321, 2020.
- [66] Y. Shi, N. Ni, Q. Ding i X. Zhao, *J. Mater. Chem. A*, tom 10, p. 2256, 2022.
- [67] M. Brahlek, M. Gazda, V. Keppens, A. R. Mazza, S. J. McCormack, A. Mielewczyk-Gryń, B. Musico, K. Page, C. M. Rost, S. B. Sinnott, C. Toher, T. Z. Ward i A. Yamamoto, *APL Materials*, tom 10, p. 110902, 2022.
- [68] R. Djenadic, A. Sarkar, O. Clemens, C. Loho, M. Botros, S. K. Chakravadhanula, C. Kubel, S. S. Bhattacharya, A. S. Gandhi i H. Hahn, *Mater. Res. Lett.*, tom 5, pp. 102 - 109, 2017.
- [69] P. B. Meisenheimer, T. J. Kratofil i J. T. Heron, *Scientific reports*, tom 7, p. 13344, 2017.
- [70] J. Molenda, A. Milewska, W. Zając, K. Walczak, M. Wolczko, A. Komenda i J. Tobola, *J. Mater. Chem. A*, tom 11, pp. 4248 - 4260, 2023.
- [71] C. C. Lin, H. Y. Liu, J. W. Kang, C. C. Yang, C. H. Li, H. Y. Tiffany Chen, S. C. Huang, C. S. Ni, Y. C. Chuang, B. H. Chen, C. K. Chang i H. Y. Chen, *Energy Storage Mater.*, tom 51, pp. 159 - 171, 2022.

- [72] J. Dąbrowa, A. Stępień, M. Szymczak, M. Zajusz, P. Czaja i K. Świerczek, *Front. Energy Res.*, tom 10, p. 899308, 2022.
- [73] A. Mielewczyk-Gryń, T. Subramani, D. Jaworski, K. Lilova, W. Skubida, A. Navrotsky i M. Gazda, *Phys. Chem. Chem. Prys.*, tom 25, pp. 9208 - 9215, 2023.
- [74] E. Bonnet, J. C. Grenier, J. M. Bassat, A. Jacob, B. Delatouche i S. Bourdais, *J. Europ. Ceram. Soc.*, tom 41, pp. 4505 - 4516, 2021.
- [75] A. Tsoga, A. Naoumidis i D. Stover, *Solid State Ionics*, tom 135, pp. 403 - 409, 2000.
- [76] P. V. Ananthapadmanabhan, N. Venkatramani, V. K. Rohatgi, A. C. Momin i K. S. Venkateswarlu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, tom 6, pp. 111 - 117, 1990.
- [77] W. Balcerowniak, „SAT-5,” 2008.
- [78] H. Stoeker, *Nowoczesne kompendium fizyki*, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010.
- [79] A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Warszawa: WNT, 1998.
- [80] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, West Sussex: John Willey & Sons , 1999.
- [81] Z. Bojarski i E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*, Warszawa: PWN, 1988.
- [82] J. Przedmojski, *Rentgenowskie metody badawcze w inżynierii materiałowej*, Warszawa: WNT, 1990.
- [83] V. F. Sears, *Neutron News*, tom 3, p. 26, 1992.
- [84] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, tom 22, p. 151, 1967.
- [85] H. M. Rietveld, *H. Appl. Crystallogr.*, tom 2, p. 65, 1969.
- [86] A. C. Larson i R. B. Von Dreele, „Los Alamos National Laboratory Report,” w No. LAUR-86-748, 1987.
- [87] M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, A. L. Goodwin i Q. Hui, *J. Phys.: Condens. Matter.*, tom 19, p. 335218, 2007.

- [88] A. K. Soper, „*Gudrun - a computer program developed for analysis of neutron diffraction data*”.
- [89] M. Tucker, A. Goodwin i M. Dove, „*RMCPProfile User Manual*,” 2010.
- [90] G. Bunker, *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, Cambridge University Press, 2010.
- [91] M. Newville, *Fundamentals of XAFS. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2014.
- [92] A. K. Jonscher, *Nature*, tom 267, p. 673, 1977.
- [93] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, London: Chelsea Dielectric Press, 1983.
- [94] D. P. Almond i A. R. West, *Solid State Ionics*, tom 9, p. 277, 1983.
- [95] K. S. Cole i R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* , tom 9, p. 341, 1941.
- [96] K. S. Cole i R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, tom 10, p. 98, 1942.
- [97] V. C. Wagner, *Zeitschrift Fur Electrochemie.*, tom 60, pp. 4 - 7, 1956.
- [98] V. P. Gorelov, *Elektrokhimiya*, tom 24, pp. 1380 - 1381, 1988.
- [99] M. Malys, J. R. Dygas, M. Holdynski, A. Borowska-Centkowska i M. Marzantowicz, *Solid State Ionics*, tom 225, pp. 493 - 497, 2012.
- [100] F. Krok, W. Bogusz, P. Kurek, M. Wasiuioneck, W. Jakubowski i J. R. Dygas, *Materials Science and Engineering B*, tom 21, p. 70, 1993.
- [101] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, tom 55, p. 192, 1993.
- [102] I. Abrahams, J. A. G. Nelstrop, F. Krok i W. Bogusz, *Solid State Ionics*, tom 110, pp. 95 - 101, 1998.
- [103] S. Lazure, Ch. Vernochet, R. N. Vannier, G. Nowogrocki i G. Mairesse, *Solid State Ionics*, tom 90, pp. 117 - 123, 1996.
- [104] I. Abrahams, F. Krok, D. Bangobango, W. Bogusz i J. A. G. Nelstrop, *Solid State Ionics*, tom 86, pp. 261 - 266, 1996.

- [105] C. Muller, M. Anne i M. Bacmann, *Solid State Ionics*, tom 111, pp. 27 - 36, 1998.
- [106] D. C. Koningsberger i R. Prins, *X-Ray Absorption. Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, New York: John Wiley & Sons, 1988.
- [107] G. Bunker, *Introduction to XAFS. A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [108] S. Yoshida, T. Tanaka, T. Hanada, T. Hiraiwa, H. Kanai i T. Funabiki, *Catalysis Letters*, tom 12, p. 277 285, 1992.
- [109] A. V. Chadwick, C. Colli, C. Maltese, G. Morrison, I. Abrahams i A. Bush, *Solid State Ionics*, tom 119, pp. 79 - 84, 1999.
- [110] B. Ravel i M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, tom 12, pp. 537 - 541, 2005.
- [111] J. J. Rehr i R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, tom 72, p. 621, 2000.
- [112] J. R. Dygas, *Ph. D. Thesis*, Evanston: Northwestern University, 1986.
- [113] J. R. Dygas, *Solide State Ionics*, tom 176, pp. 2065 - 2078, 2005.
- [114] N. I. Medvedeva, V. P. Zhukov, V. A. Gubanov, D. L. Novikov i B. M. Klein, *J. Phys. Chem. Solids*, tom 57, nr 9, pp. 1243 - 1250, 1996.
- [115] S. P. Simner, D. Suarez-Sandval, J. D. Mackenzie i B. Dunn, *J. Am. Ceram. Soc.*, tom 80, pp. 2563 - 2568, 1997.
- [116] P. Shuk, H. D. Wiemhofer, U. Guth, W. Gopel i M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, tom 89, p. 179, 1996.

Lista publikacji, wystąpień i wyjazdów badawczych

Publikacje

1. **A. Dziegielewska**, M. Malys, W. Wrobel, S. Hull, Y. Yue, F. Krok, I. Abrahams, Solid State Ionics 360 (2021) 115543 „*Bi₂V_{1-x}(Mg_{0.25}Cu_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})_xO_{5.5-3x/2}: A high entropy dopant BIMEVOX*” (IF = 3.699)
2. Y. Yue, **A. Dziegielewska**, S. Hull, F. Krok, R. M. Whiteley, H. Toms, M. Malys, M. Zhang, H. Yen, I. Abrahams, Journal of Materials Chemistry A 10 (2022) 3793 – 3807 „*Local structure in a tetravalent-substituent BIMEVOX system: BIGEVOX*” (IF = 14.511)
3. Y. Yue, **A. Dziegielewska**, F. Krok, R. M. Whiteley, H. Toms, M. Malys, H. Yan, I. Abrahams, The Journal of Physical Chemistry Part C 126 (2022) 2108 – 2120 „*Local structure and conductivity in the BIGA VOX system*” (IF = 4.177)
4. Y. Yue, **A. Dziegielewska**, M. Zhang, S. Hull, F. Krok, R. M. Whiteley, H. Toms, M. Malys, X. Huang, M. Krynski, P. Miao, H. Yan, I. Abrahams, Chemistry of Materials 35 (2022) 189 – 206 „*Local structure in α-BIMEVOXes (ME = Ge, Sn)*” (IF = 10.508)

Wystąpienia

1. „*Vacancy ordering in γ-phase BIMEVOX solid electrolytes*” – **plakat**
A. Dziegielewska, M. Malys, M. Leszczynska, I. Abrahams, W. Wrobel, S. Hull, F. Krok
12th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Kowno, Litwa, 03-07.07.2016
2. „*Właściwości strukturalne i elektryczne BIMEVOXów wysokoentropowych*” – **plakat**
A. Dziegielewska, M. Malys, W. Wrobel, F. Krok
XV Sympozjum Przewodniki Szybkich Jonów, Gdańsk, Polska, 26-29.09.2018
3. „*Temperature dependence of ionic transference numbers and stability of high entropy BIMEVOX (ME = Mg_{0.25}Cu_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.25})*” – **plakat**
A. Dziegielewska, M. Malys, W. Wrobel, I. Abrahams, F. Krok
14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Rogaska Slatina, Słowenia, 06-09.07.2021

4. „*Relaxation dispersion of ionic conductivity of the doped NBT ($\text{Na}_{0.5+x}\text{Bi}_{0.5+x}\text{Ti}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$) ceramics*” – **plakat**

M. Malys, K. Kwatek, **A. Dziegielewska**, M. Krynski, W. Wrobel, I. Abrahams, F. Krok
23rd International Conference on Solid State Ionics, Boston, Stany Zjednoczone Ameryki, 17-22.07.2022

5. „*Transference numbers investigation of $\text{Na}_{1+x}\text{Bi}_{1-x}\text{Ti}_{0.99}\text{Me}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ compounds ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{V}$)*” – **plakat**

A. Dziegielewska, K. Kwatek, M. Malys, M. Krynski, W. Wrobel, I. Abrahams, F. Krok
15th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Dubrovnik, Chorwacja, 18-22.04.2023

Wyjazdy badawcze

1. Badania metodą dyfrakcji neutronów (5 dni), **Ośrodek ISIS**, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, Wielka Brytania, marzec 2018
2. Badania absorpcji promieniowania rentgenowskiego (4 dni), **Ośrodek DESY**, Research Centre of Helmholtz Association, Hamburg, Niemcy (eksperyment zdalny), grudzień 2020
3. Badania absorpcji promieniowania rentgenowskiego (2 dni), **Ośrodek SOLARIS**, Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego, Kraków, Polska, lipiec 2022

Spis rysunków

Rys. 2.1 Podstawowe defekty punktowe Schottky'ego (a) i Frenkla (b) oraz schemat mechanizmu lukowego (a) oraz międzywęzłowego (b).....	15
Rys. 2.2 Teoretyczna zależność izotermicznej przewodności od zajętości położeń dla ruchliwych jonów wg. wzoru (2.5) [18].....	17
Rys. 2.3 Model komórki elementarnej struktury fluorytu MO_2 [21].	18
Rys. 2.4 Schemat struktury kubicznej tlenku bizmutu Bi_2O_3 z zaznaczonymi lukami tlenowymi [21].	19
Rys. 2.5 Wykres zależności przewodności od temperatury tlenku bizmutu Bi_2O_3 [20].	20
Rys. 2.6 Wykres zależności przewodności od temperatury $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	22
Rys. 2.7 Idealna struktura $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, bez luk tlenowych [37].	23
Rys. 2.8 Wszystkie możliwe położenia jonów tlenu względem wanadu [14].	24
Rys. 2.9 Schemat warstwy wanadowej $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (a) oraz koordynacje atomów wanadu (b) [38].	25
Rys. 2.10 Schemat warstwy wanadowej $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (a) i koordynacje atomów wanadu (b) [40].	25
Rys. 2.11 Model warstwy bizmutowej $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [40].	26
Rys. 2.12 Pierwiastki zastępujące wanad i bizmut w $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ tworząc strukturę BIMEVOX-u [41].	27
Rys. 2.13 Schemat możliwych położeń luk tlenowych (sześciiany) w otoczeniu 4-krotnym ($\text{CN} = 4$) wanadu. Atomy wanadu oznaczono kolorem granatowym, a tlenu czerwonym. Litera e oznacza pozycje równikową, litera a oznacza pozycje wierzchołkową luki tlenowej [42]. .	28
Rys. 2.14 Wykres Arrheniusa przewodności dla układu BIMGVOX [43].	30
Rys. 2.15 Model mechanizmu przewodzenia w BIMEVOX-ach: a) pozycja początkowa, b) pozycja pośrednia, c) pozycja końcowa. Granatowym kolorem oznaczono jony wanadu, czerwonym oznaczono jony tlenu, a sześciiany oznaczają luki tlenowe [42].	32
Rys. 2.16 Zestawienie wykresów Arrheniusa dla różnych przewodników jonów tlenu [55]. .	33
Rys. 2.17 Wynik spektroskopii XPS 3d ceru w związku CeO_2 , $(\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm})\text{O}$ i $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Y})\text{O}$ z zaznaczonym charakterystycznym maksimum odpowiadającym Ce^{4+} [68].	35
Rys. 2.18 Dyfraktogramy wieloskładnikowych tlenków metali ziem rzadkich z cerem (a) i bez ceru (b) w strukturze. Autorzy publikacji [68] zaznaczyli (*) piki drugiej fazy w układach bez ceru, które nie występują w układach zawierających cer [68].	35

Rys. 2.19 Wykres pola koercji magnetycznej (a) oraz sprzężenia wymiennego w kierunku [100] (b) w funkcji temperatury stabilizowanych entropią heterostruktur systemu Pt/Py/CoO/MgO, gdzie CoO (fioletowy) jest zastąpiony (MgCo _x NiCuZn)O (czerwony, zielony, niebieski – w zależności od x) oraz próbki kontrolnej Pt/Py/MgO [69].	36
Rys. 2.20 Wykres rezystancji polaryzacyjnej elektrod (a) i całkowite przewodnictwo (b) w funkcji temperatury dla związków (La,Pr,Nd,Sm,Gd)BaCo ₂ O _{5+δ} , SmBaCo ₂ O _{5+δ} , NdBaCo ₂ O _{5+δ} [72].	37
Rys. 2.21 Przewodność jonowa w funkcji temperatury związku (Hf _{1/3} Ce _{1/3} Zr _{1/3}) _{0.6} (Gd _{1/2} Y _{1/2}) _{0.4} O _{1.80} (HEFO7B) otrzymanego różnymi metodami oraz referencyjnego związku Zr _{0.852} Y _{0.148} O _{1.93} (8YSZ#2) [74].	38
Rys. 3.1 Schemat oddziaływania promieniowania z kryształem.	42
Rys. 3.2 Amplituda rozpraszania neutronów b dla różnych atomów [83].	43
Rys. 3.3 Podstawowe elektryczne obwody zastępcze i ich widma impedancyjne w reprezentacji Nyquista [17].	48
Rys. 4.1 Wykres DTA mieszaniny tlenków (green powders) HE-BIMEVOX.05 i HE-BIMEVOX.10.	56
Rys. 4.2 Dyfraktogramy rentgenowskie mieszaniny tlenków w proporcji odpowiadającej związkowi HE-BIMEVOX.05 w cyklu grzania z zaznaczonymi charakterystycznymi położeniami pików pochodzących od BiVO ₄ (*), Bi ₈ V ₂ O ₁₇ (•) oraz Bi ₄ V ₂ O ₁₁ (∇).	57
Rys. 4.3 Charakterystyczne położenia pików rentgenowskich dla reagentów badanych HE-BIMEVOX-ów [101].	57
Rys. 5.1 Dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane w temperaturze pokojowej dla różnych składów HE-BIMEVOX.	59
Rys. 5.2 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.13 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna I4/mmm).	60
Rys. 5.3 Schemat struktury krystalicznej HE-BIMEVOX.13: a) bez luk tlenowych, b) z wszystkimi możliwymi pozycjami tlenowymi (z zaznaczeniem obsadzenia pozycji tlenowych (niepełne kule)).	61
Rys. 5.4 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX-u x=0.07 (faza β ortorombowa, grupa przestrzenna Amam).	62
Rys. 5.5 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX-u x=0.05 (faza α jednoskośna, grupa przestrzenna C2/m).	63
Rys. 5.6 Schemat struktury krystalicznej: a) HE-BIMEVOX.05 oraz b) HE-BIMEVOX.07.	63

Rys. 5.7 Relacja między odmianami polimorficznymi BIMEVOX-u z zaznaczoną komórką średnią [55].	65
Rys. 5.8 Parametry a , b i c uśrednionej komórki elementarnej w funkcji parametru x HE-BIMEVOX. x .	66
Rys. 5.9 Objętość uśrednionej komórki elementarnej w funkcji parametru x HE-BIMEVOX. x .	66
Rys. 5.10 Parametry a i c tetragonalnej komórki elementarnej HE-BIMEVOX-u oraz klasycznych BIMEVOX-ów (BINIVOX, BIZNVOX, BIMGVOX) [12, 13, 14].	68
Rys. 5.11 Objętość tetragonalnej komórki elementarnej HE-BIMEVOX-u oraz klasycznych BIMEVOX-ów (BINIVOX, BIZNVOX, BIMGVOX) [12, 13, 14].	69
Rys. 5.12 Dyfraktogramy rentgenowskie HE-BIMEVOX.05 w cyklu grzanie – chłodzenie. Kolorami zaznaczono występowanie poszczególnych faz BIMEVOX-u: faza α – czerwony, faza β – zielony, faza γ – niebieski.	70
Rys. 5.13 Parametry a i b komórki elementarnej HE-BIMEVOX.05 w funkcji temperatury.	71
Rys. 5.14 Parametr c komórki elementarnej HE-BIMEVOX.05 w funkcji temperatury.	72
Rys. 5.15 Objętość V komórki elementarnej HE-BIMEVOX.05 w funkcji temperatury.	72
Rys. 5.16 Dyfraktogramy rentgenowskie HE-BIMEVOX.07 w cyklu grzanie – chłodzenie. Kolorami zaznaczono występowanie poszczególnych faz BIMEVOXu: faza β – kolor zielony, faza γ – kolor niebieski.	73
Rys. 5.17 Parametry a i b komórki elementarnej HE-BIMEVOX.07 w funkcji temperatury.	74
Rys. 5.18 Parametr c komórki elementarnej HE-BIMEVOX.07 w funkcji temperatury.	74
Rys. 5.19 Objętość V komórki elementarnej HE-BIMEVOX.07 w funkcji temperatury.	75
Rys. 5.20 Dyfraktogramy rentgenowskie HE-BIMEVOX.13 w cyklu grzanie – chłodzenie.	76
Rys. 5.21 Parametr a komórki elementarnej HE-BIMEVOX.13 w funkcji temperatury.	76
Rys. 5.22 Parametr c komórki elementarnej HE-BIMEVOX.13 w funkcji temperatury.	77
Rys. 5.23 Objętość V komórki elementarnej HE-BIMEVOX.13 w funkcji temperatury.	77
Rys. 5.24 Dyfraktogramy neutronowe rozpraszania wstecznego HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 25 °C oraz w 700 °C. Gwiazdkami zaznaczono refleksy od nadstruktury.	79
Rys. 5.25 Dyfraktogramy neutronowe nisko kątowe (a , b), neutronowe rozpraszania wstecznego (c , d) oraz rentgenowskie (e , f) wraz z dopasowaniem modelu struktury HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 25 °C (a , c , e) oraz w 700 °C (b , d , f). Czerwone plusy to punkty pomiarowe, ciągła zielona linia pokazuje profil dopasowania, a różowa linia poniżej przedstawia różnice między dopasowaniem a danymi pomiarowymi.	80

Rys. 5.26 a) Konfiguracja 4-krotna (tetraedryczna) oraz b) 6-krotna (oktaedryczna) wanadu/metalu domieszki.	83
Rys. 5.27 Konfiguracja 5-krotna wanadu powstająca z a) oktaedrycznej oraz b) tetraedrycznej konfiguracji.	84
Rys. 6.1 Krzywa XANES dla próbek HE-BIMEVOX.13, HE-BIMEVOX.19, BIMGVOX.13, BINIVOX.13, BICUVOX.13, BIZNVOX.13 oraz BIZNVOX.19 dla krawędzi K wanadu (5465 eV).....	89
Rys. 6.2 Krzywa XANES dla próbek referencyjnych: folia metalicznego V, V ₂ O ₃ , V ₂ O ₄ , V ₂ O ₅	89
Rys. 6.3 Widmo XANES z oznaczeniami: PP – pre-edge peak, K – krawędź absorpcji, A, B, C – kolejne piki.....	90
Rys. 6.4 Oscylacje współczynnika absorpcji w funkcji energii BiZnVOX.19 dla krawędzi L3 bizmutu (13.42 keV).	93
Rys. 6.5 Oscylacje współczynnika absorpcji w przestrzeni wektora falowego próbki BIZNVOX.19.....	93
Rys. 6.6 Wynik dopasowania funkcji EXAFS (czerwona krzywa) do danych eksperymentalnych (niebieska krzywa). Wykres górny przedstawia moduł funkcji EXFAS, a wykres dolny jej część rzeczywistą.	93
Rys. 6.7 Modele struktury BIMEVOX-u z wanadem w koordynacji 4-krotnej (a) i 6-krotnej (b) z zaznaczonym atomem absorbującym.	94
Rys. 6.8 Schemat komórki symulacyjnej RMC próbki BIZNVOX.19.....	97
Rys. 6.9 Funkcja rozkładu radialnego G(r) dla związku BIZNVOX.19 w temperaturze pokojowej (czarna linia) wraz z dopasowaniem (czerwona linia).	97
Rys. 6.10 Indywidualna radialna funkcja korelacji por g _{M-O} (r) dla BIZNVOX.19 w temperaturze pokojowej.	98
Rys. 6.11 Indywidualna radialna funkcja korelacji por g _{Bi-M} (r) dla BIZNVOX.19 w temperaturze pokojowej.	99
Rys. 7.1 Przykładowe widmo impedancyjne uzyskane w 240 °C oraz wykres typu Arrheniusa dwóch cykli grzania – chłodzenia dla próbki HE-BIMEVOX.05.	101
Rys. 7.2 Wykresy Arrheniusa przewodności całkowitej uzyskane dla związku HE-BIMEVOX.05 w dwóch cyklach grzania – chłodzenia.	103
Rys. 7.3 Wykresy Arrheniusa przewodności całkowitej uzyskane dla związku HE-BIMEVOX.07 w dwóch cyklach grzania – chłodzenia.	103

Rys. 7.4 Wykresy Arrheniusa przewodności uzyskane dla związków HE-BIMEVOX.10 (a) i HE-BIMEVOX.13 (b) zebrane w dwóch cyklach grzania – chłodzenia.	104
Rys. 7.5 Wykresy Arrheniusa przewodności uzyskane dla związków HE-BIMEVOX.19 (a) i HE-BIMEVOX.30 (b) zebrane w dwóch cyklach grzania – chłodzenia.	104
Rys. 7.6 Wykres całkowitej przewodności elektrycznej (Arrheniusa) związków HE-BIMEVOX.x ($0.05 \leq x \leq 0.30$) zebranej w trakcie chłodzenia. Dla porównania umieszczono również związek macierzysty $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ($x = 0.00$).	105
Rys. 7.7 Przewodność HE-BIMEVOX-ów w funkcji składu w temperaturze 300 °C oraz w temperaturze 600 °C.	106
Rys. 7.8 Energia aktywacji związków HE-BIMEVOX w funkcji składu w obszarze niskotemperaturowym oraz wysokotemperaturowym.	107
Rys. 7.9 Wykres Arrheniusa wybranych BIMEVOX-ów: HE-BIMEVOX.13, BIMGVOX.13, BICUVOX.13 BINIVOX.13 i BIZNVOX.13.	108
Rys. 7.10 Przewodność BIMEVOX-ów (HE-BIMEVOX, BIMGVOX, BICUVOX, BINIVOX, BIZNVOX) w funkcji składu w temperaturze 300 °C (puste) oraz w temperaturze 600 °C (pełne).	109
Rys. 7.11 Energia aktywacji BIMEVOX-ów (HE-BIMEVOX, BIMGVOX, BICUVOX, BINIVOX, BIZNVOX) w funkcji składu w obszarze niskotemperaturowym (puste) oraz wysokotemperaturowym (pełne).	110
Rys. 7.12 Przewodność całkowita, jonowa i elektronowa związku HE-BIMEVOX.13.	111
Rys. 7.13 Zmiany jonowej liczby przenoszenia w funkcji temperatury dla HE-BIMEVOX-ów $x = (0.05 - 0.25)$	111
Rys. 7.14 Porównanie przewodności jonowej HE-BIMEVOX-ów $x = (0.05 - 0.25)$	112
Rys. 7.15 Wartość przewodności jonowej (a) i energii aktywacji przewodności jonowej (b) w funkcji składu HE-BIMEVOX-u.	112
Rys. 7.16 Porównanie przewodności elektronowej HE-BIMEVOX-ów $x = (0.05 - 0.25)$	113
Rys. 7.17 Wykres wartości liczb przenoszenia w funkcji temperatury HE-BIMEVOX.13, BIMGVOX.13, BICUVOX.13, BINIVOX.13, BIZNVOX.13.	114
Rys. 7.18 Wykres przewodności elektronowej (a) oraz jonowej (b) HE-BIMEVOX.13, BIMGVOX.13, BICUVOX.13, BINIVOX.13, BIZNVOX.13.	115
Rys. 7.19 Przewodność w funkcji temperatury próbki HE-BIMEVOX.07 dla następującej procedury: grzanie – chłodzenie, grzanie do 450 °C, wygrzewanie przez ok. 350 godzin, chłodzenie do 100 °C, grzanie – chłodzenie.	116

Rys. 7.20 Wykres Arrheniusa próbki HE-BIMEVOX.10 dla następującej procedury: grzanie – chłodzenie, grzanie do 450 °C, wygrzewanie przez około 350 godzin, chłodzenie do 100 °C, grzanie – chłodzenie.....	117
Rys. 7.21 Wykres Arrheniusa próbki HE-BIMEVOX.13 dla następującej procedury: grzanie – chłodzenie, grzanie do 450 °C, wygrzewanie przez około 350 godzin, chłodzenie do 100 °C, grzanie – chłodzenie.....	117
Rys. 7.22 Wykres przewodności w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w temperaturze 450 °C uzyskany dla związków HE-BIMEVOX.07, HE-BIMEVOX.10 i HE-BIMEVOX.13.	118
Rys. 7.23 Wykres przewodności względnej w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w temperaturze 450 °C próbek HE-BIMEVOX.07, BIMGVOX.07, BIZNVOX.07.	119
Rys. 7.24 Wykres przewodności względnej w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w temperaturze 450 °C próbek HE-BIMEVOX.10, BIMGVOX.10, BICUVOX.10, BINIVOX.10, BIZNVOX.10.	120
Rys. 7.25 Wykres przewodności względnej w funkcji czasu w trakcie wygrzewania w temperaturze 450 °C próbek HE-BIMEVOX.13, BIMGVOX.13, BICUVOX.13, BINIVOX.13, BIZNVOX.13.	121
Rys. 7.26 Widma impedancyjne HE-BIMEVOX.13 dla kilku wybranych temperatur.	123
Rys. 7.27 Elektryczny model zastępczy dla układu HE-BIMEVOX.13.....	124
Rys. 7.28 Widmo impedancyjne HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 80 °C (a) i 185 °C (b) wraz z dopasowaniem modelu zastępczego (czerwona linia).....	125
Rys. 7.29 Zależność części rzeczywistej zespolonej przewodności $\sigma'(\omega)$ oraz części rzeczywistej zespolonej stałej dielektrycznej $\epsilon'(\omega)$ w funkcji częstotliwość wraz z liniami dopasowania modelu zastępczego.....	125
Rys. 7.30 Wykres przewodności całkowitej, ziaren i obszarów międzyziarnowych w funkcji odwrotności temperatury próbki HE-BIMEVOX.13.	127
Rys. 7.31 Zależność parametrów stałych dielektrycznych od temperatury dla HE-BIMEVOX.13.....	128
Rys. 7.32 Aktywacyjny charakter częstotliwości onset i relaksacji w funkcji temperatury w porównaniu do przewodności ziaren dla HE-BIMEVOX.13. Logarytmiczne osie pionowe zostały tutaj odpowiednio przeskalowane do jednakowej długości jednostkowej.	128
Rys. 10.1 Dyfraktogramy rentgenowskie mieszaniny tlenków $Bi_2O_3 + 1 - x_2V_2O_5 + x_4MgO + CuO + NiO + ZnO$ dla $x = 0.10$ w cyklu grzania.....	155

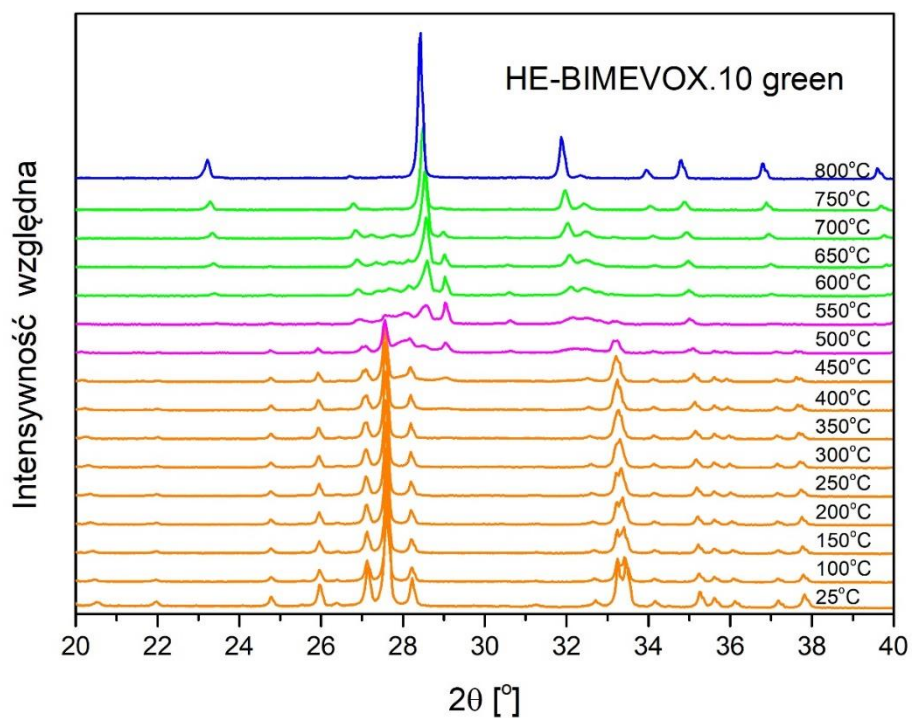
Rys. 10.2 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.16 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna I4/mmm).....	155
Rys. 10.3 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.19 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna I4/mmm).....	156
Rys. 10.4 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.22 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna I4/mmm).....	156
Rys. 10.5 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.25 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna I4/mmm).....	157
Rys. 10.6 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.27 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna I4/mmm).....	157
Rys. 10.7 Dyfraktogram neutronowy nisko kątowy wraz z dopasowaniem modelu struktury BIZNVOX.19 w temperaturze 25 °C. Czerwone plusy to punkty pomiarowe, ciągła zielona linia pokazuje profil dopasowania, a różowa linia poniżej przedstawia różnice między dopasowaniem a danymi pomiarowymi.....	163
Rys. 10.8 Przykładowe widma impedancyjne uzyskane przed wygrzewaniem (a) i po wygrzewaniu (b) w 250 °C oraz przed wygrzewaniem (c) i po wygrzewaniu (d) w 450 °C próbki HE-BIMEVOX.07.....	164
Rys. 10.9 Przykładowe widma impedancyjne uzyskane przed wygrzewaniem (a) i po wygrzewaniu (b) w 250 °C oraz przed wygrzewaniem (c) i po wygrzewaniu (d) w 450 °C próbki HE-BIMEVOX.10.....	165
Rys. 10.10 Przykładowe widma impedancyjne uzyskane przed wygrzewaniem (a) i po wygrzewaniu (b) w 250 °C oraz przed wygrzewaniem (c) i po wygrzewaniu (d) w 450 °C próbki HE-BIMEVOX.13.....	166

Spis tabel

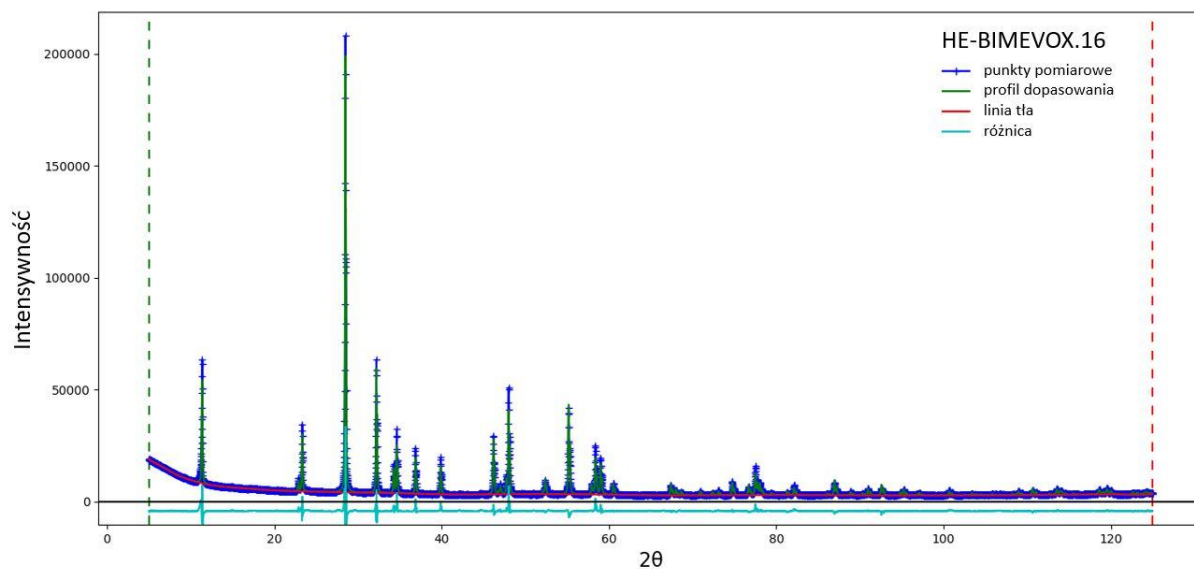
Tabela 4.1 Procentowa wartość gęstości próbek spiekanych w różnych temperaturach (przez 5 godzin) do wartości gęstości teoretycznej związków HE-BIMEVOX.	58
Tabela 4.2 Procentowa wartość gęstości próbek spiekanych przez 1, 5 lub 10 godzin (w temperaturze 820 °C) do wartości gęstości teoretycznej związku HE-BIMEVOX.10.....	58
Tabela 5.1 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.13	61
Tabela 5.2 Parametry dopasowania metodą Rietvelda związku HE-BIMEVOX.x (x = 0.05, 0.07, 0.13) w temperaturze pokojowej.	64
Tabela 5.3 Parametry dopasowania metodą Rietvelda HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 25 °C oraz w 700 °C.....	81
Tabela 5.4 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.13 w temperaturze pokojowej.	82
Tabela 5.5 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 700°C.	82
Tabela 5.6 Obsadzenie poszczególnych położeń tlenu przypadająca na jeden kation V/ME, procentowa zawartość 4-krotnej (X), 5-krotnej (Y) i 6-krotnej (Z) koordynacji w warstwie wanadowej, parametr δ oraz ładunek efektywny Z_{eff} dla HE-BIMEVOX.13 w temperaturze 25 °C oraz 700 °C.	86
Tabela 5.7 Efektywny ładunek wanadu Z_{eff} oraz parametr δ występujący we wzorze $\text{Bi}_2\text{ME}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-(3x/2)-\delta}$ obliczone dla związków HE-BIMEVOX, BIMGVOX.10 [14], BIZNVOX.10 [14] i BINIVOX.10 [102].....	87
Tabela 6.1 Parametry krzywych XANES dla krawędzi K wanadu (5456 eV) dla badanych BIMEVOX-ów.	91
Tabela 6.2 Parametry dopasowania funkcji EXAFS dla krawędzi L3 bizmutu (13.42 keV) próbki BIZNVOX.19.	95
Tabela 6.3 Liczby koordynacyjne kationów oraz odległości kation – tlen wyliczone w wyniku symulacji RMC i dopasowani funkcji EXAFS	98
Tabela 6.4 Liczby koordynacyjne kationów oraz odległości kation – bizmut wyliczone w wyniku symulacji RMC i dopasowani funkcji EXAFS	99
Tabela 7.1 Parametry dopasowania modelu zastępczego dla próbki HE-BIMEVOX.13 ($I/S = 0.301 \text{ cm}^{-1}$ – współczynnik geometryczny) otrzymane dla temperatury 81 °C i 185 °C.	126
Tabela 10.1 Parametry dopasowania metodą Rietvelda związku HE-BIMEVOX.x (x = 0.16, 0.19, 0.22) w temperaturze pokojowej.	158

Tabela 10.2 Parametry dopasowania metodą Rietvelda związku HE-BIMEVOX.x ($x = 0.25, 0.27, 0.30$) w temperaturze pokojowej.	158
Tabela 10.3 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.05	159
Tabela 10.4 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.07	160
Tabela 10.5 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.10	160
Tabela 10.6 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.16	160
Tabela 10.7 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.19	161
Tabela 10.8 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.22	161
Tabela 10.9 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.25	161
Tabela 10.10 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.27	162
Tabela 10.11 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.30	162
Tabela 10.12 Parametry dopasowania metodą Rietvelda BIZNVOX.19 w temperaturze 30 °C.	163

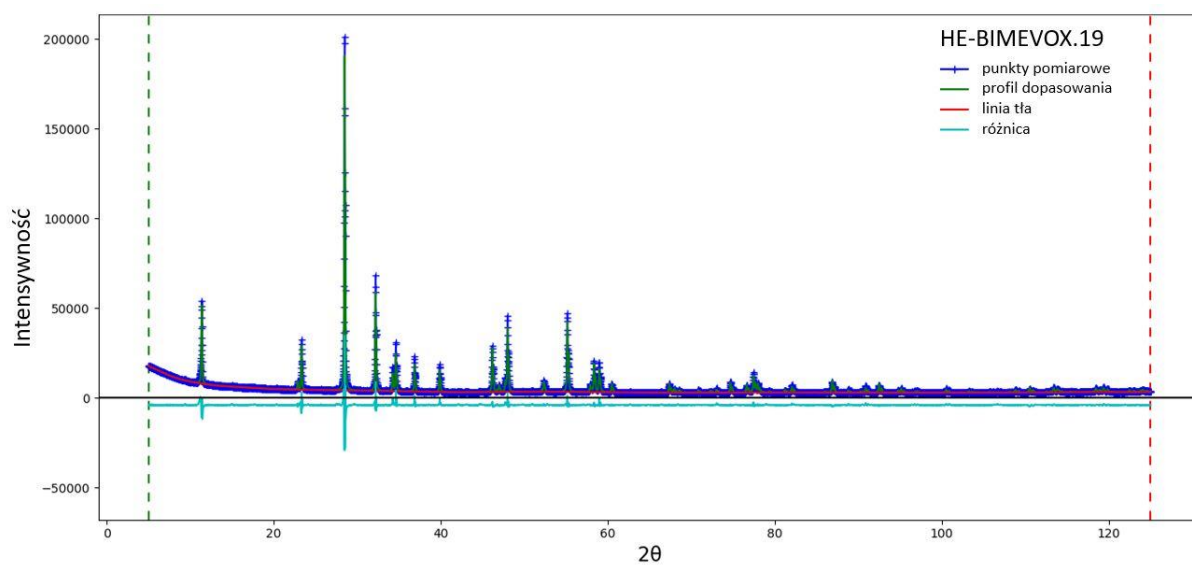
10. Załączniki



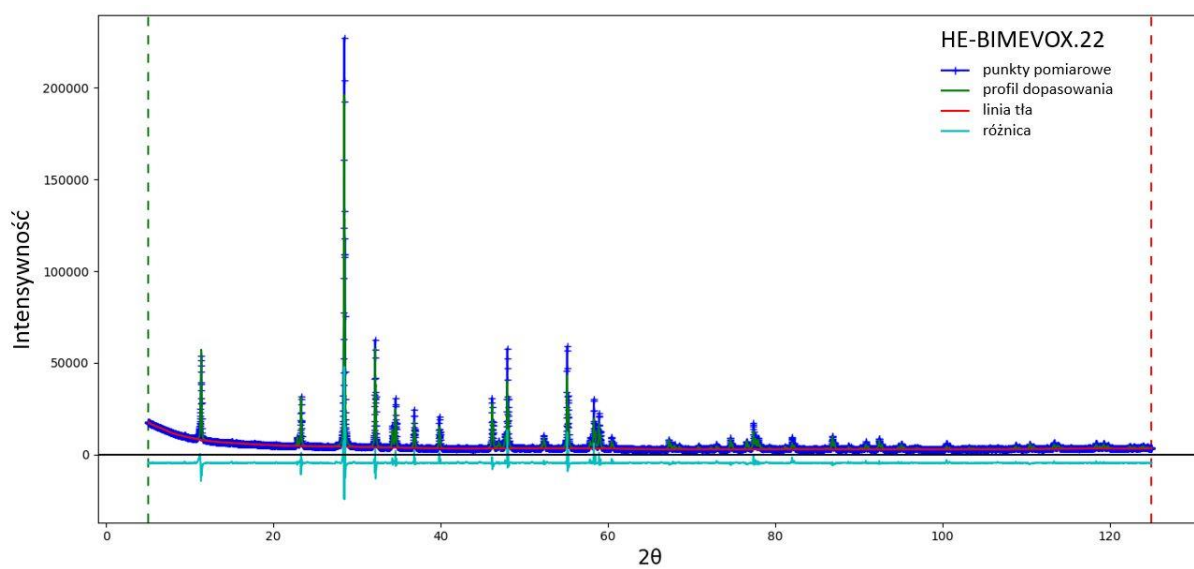
Rys. 10.1 Dyfraktogramy rentgenowskie mieszaniny tlenków
 $Bi_2O_3 + \frac{1-x}{2}V_2O_5 + \frac{x}{4}(MgO + CuO + NiO + ZnO)$ dla $x = 0.10$ w cyklu grzania.



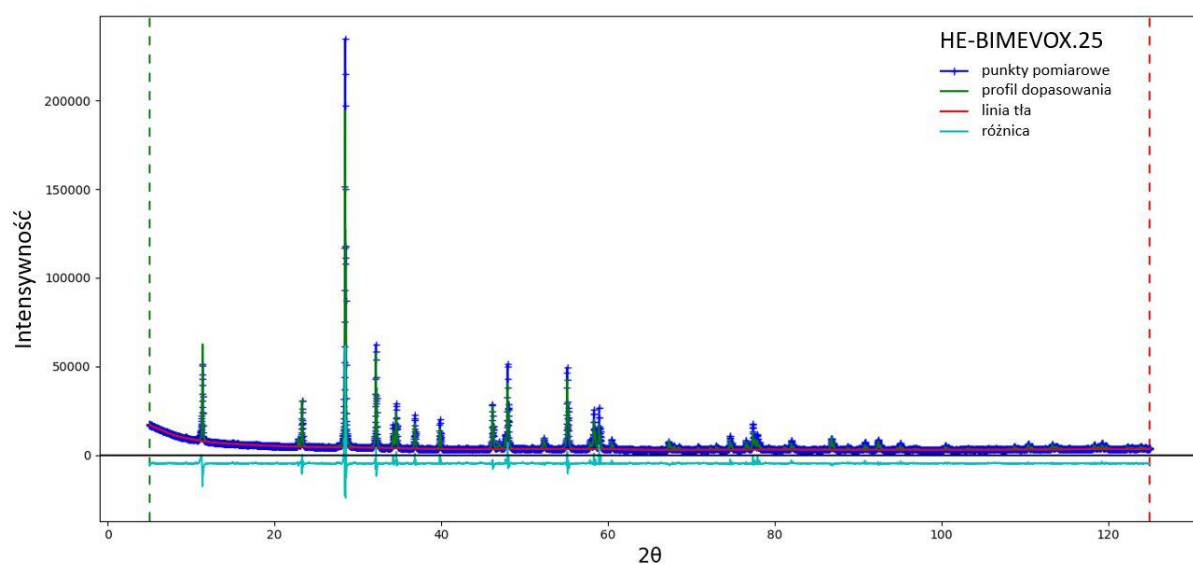
Rys. 10.2 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.16 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna $I4/mmm$).



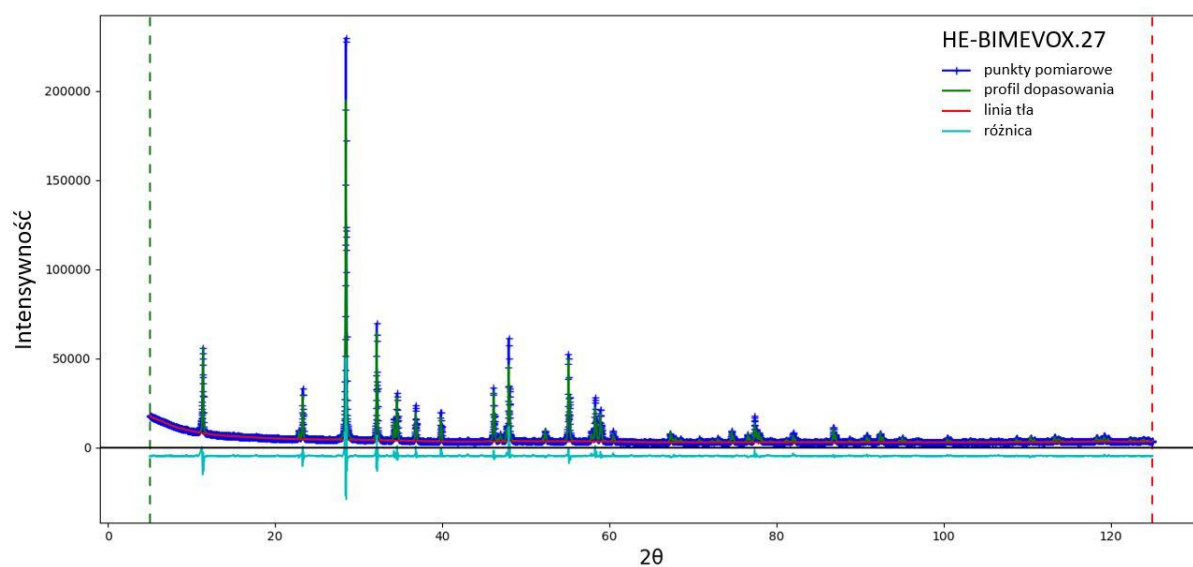
Rys. 10.3 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.19 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna $I4/mmm$).



Rys. 10.4 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.22 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna $I4/mmm$).



Rys. 10.5 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.25 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna $I4/mmm$).



Rys. 10.6 Dyfraktogram rentgenowski i dopasowanie modelu struktury HE-BIMEVOX.27 (faza γ tetragonalna, grupa przestrzenna $I4/mmm$).

Tabela 10.1 Parametry dopasowania metodą Rietvelda związku HE-BIMEVOX.*x* (*x* = 0.16, 0.19, 0.22) w temperaturze pokojowej.

Skrócona nazwa związku	HE-BIMEVOX.16	HE-BIMEVOX.19	HE-BIMEVOX.22
Faza	γ -BIMEVOX	γ -BIMEVOX	γ -BIMEVOX
Grupa symetrii	Tetragonalna	Tetragonalna	Tetragonalna
Grupa przestrzenna	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
Wymiary stałych sieci	$a = 3.92647 \text{ \AA}$ $c = 15.52272 \text{ \AA}$	$a = 3.930452 \text{ \AA}$ $c = 15.540149 \text{ \AA}$	$a = 3.931767 \text{ \AA}$ $c = 15.544419 \text{ \AA}$
Objętość	$239.317 \text{ \AA}^3$	$240.071 \text{ \AA}^3$	$240.298 \text{ \AA}^3$
Gęstość [g/cm ³]	7.668	7.661	7.626
Współczynnik dopasowania	$R_{wp} = 0.0698$ $R_p = 0.0426$	$R_{wp} = 0.0671$ $R_p = 0.0412$	$R_{wp} = 0.0819$ $R_p = 0.0504$

Tabela 10.2 Parametry dopasowania metodą Rietvelda związku HE-BIMEVOX.*x* (*x* = 0.25, 0.27, 0.30) w temperaturze pokojowej.

Skrócona nazwa związku	HE-BIMEVOX.25	HE-BIMEVOX.27	HE-BIMEVOX.30
Faza	γ -BIMEVOX	γ -BIMEVOX	γ -BIMEVOX
Grupa symetrii	Tetragonalna	Tetragonalna	Tetragonalna
Grupa przestrzenna	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
Wymiary stałych sieci	$a = 3.932778 \text{ \AA}$ $c = 15.546810 \text{ \AA}$	$a = 3.933411 \text{ \AA}$ $c = 15.551838 \text{ \AA}$	$a = 3.936524 \text{ \AA}$ $c = 15.556696 \text{ \AA}$
Objętość	$240.459 \text{ \AA}^3$	$240.614 \text{ \AA}^3$	$241.070 \text{ \AA}^3$
Gęstość [g/cm ³]	7.615	7.604	7.581
Współczynnik dopasowania	$R_{wp} = 0.0869$ $R_p = 0.0509$	$R_{wp} = 0.0751$ $R_p = 0.0455$	$R_{wp} = 0.1617$ $R_p = 0.0767$

Tabela 10.3 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.05

α -HE-BIMEVOX.05						
Atom	Położenie	x	y	z	Obsadzenie	U_{iso} ($\text{\AA}^2$)
Bi1	4g	0	0.3278	0	1	0.024
Bi2	8j	1.00056	0.33482	0.32229	1	0.024
Bi3	4h	0	0.1754	0.5	1	0.024
Bi4	8j	0.0073	0.16497	0.16549	1	0.024
M1(V/ME)	2a	0	0	0	0.95/0.0125	0.039
M2(V/ME)	4i	0.96012	0	0.35519	0.95/0.0125	0.039
M3(V/ME)	4i	0.45474	0	0.475	0.475/0.00625	0.039
M4(V/ME)	4i	0.53725	0	0.13692	0.95/0.0125	0.039
O(1a)	8j	0.266	0.249	0.091	1	0.034
O(1b)	8j	0.279	0.264	0.419	1	0.034
O(1c)	8j	0.246	0.252	0.751	1	0.034
O(2a)	8j	0.092	0.08	0.944	0.438	0.034
O(2b)	8j	0.062	0.092	0.332	0.7	0.034
O(2c)	8j	0.925	0.397	0.193	1	0.034
O(2d)	4h	0	0.395	0.5	1	0.034
O(3a)	4i	0.181	0	0.088	0.875	0.034
O(3b)	8j	0.142	0.021	0.431	0.25	0.034
O(3c)	4i	0.214	0	0.767	1	0.034
O(3d)	4i	0.627	0	0.077	1	0.034
O(3e)	4i	0.603	0	0.367	0.875	0.034
O(3f)	8j	0.774	0.048	0.734	0.412	0.034

Tabela 10.4 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.07

β -HE-BIMEVOX.07						
Atom	Położenie	x	y	z	Obsadzenie	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Bi1	8e	0.0	0.0	0.17	1	0.00930
Bi2	8g	0.25	0.51595	0.169	1	0.02252
M1(V/ME)	8e	0.02231	0.40435	0.0	0.93/0.018	0.3523
M2(V/ME)	4c	0.25	-0.03856	0.0	0.465/0.009	0.03523
O1	16h	0.12210	0.251	0.2484	1	0.01
O2	8g	0.25	0.945	0.1006	1	0.01
O3	8f	0.125	0.233	0.0	1	0.01
O4	16h	0.074	0.652	0.0655	0.438	0.01

Tabela 10.5 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.10

γ -HE-BIMEVOX10						
Atom	Położenie	x	y	z	Obsadzenie	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Bi	4e	0	0	0.16832	1	0.01540
M(V/ME)	2b	0.5	0.5	0	0.9/0.025	0.04308
O(1)	4d	0	0.5	0.25	1	0.02136
O(2)	4e	0.5	0.5	0.10241	0.335	0.05812
O(3)	8g	0.5	0	0.03620	0.376	0.05812
O(4)	16n	0.5	0.31447	0.07076	0.148	0.05812

Tabela 10.6 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.16

γ -HE-BIMEVOX16						
Atom	Położenie	x	y	z	Obsadzenie	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Bi	4e	0	0	0.16839	1	0.01629
M(V/ME)	2b	0.5	0.5	0	0.84/0.04	0.05862
O(1)	4d	0	0.5	0.25	1	0.00762
O(2)	4e	0.5	0.5	0.1082	0.084	0.10888
O(3)	8g	0.5	0	0.0296	0.3175	0.0739
O(4)	16n	0.5	0.31447	0.09414	0.2215	0.10888

Tabela 10.7 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.19

γ -HE-BIMEVOX.19						
Atom	Położenie	x	y	z	Obsadzenie	U_{iso} (Å ²)
Bi	4e	0	0	0.16828	1	0.01678
M(V/ME)	2b	0.5	0.5	0	0.81/0.0475	0.04048
O(1)	4d	0	0.5	0.25	1	0.02221
O(2)	4e	0.5	0.5	0.07053	0.0586	0.12694
O(3)	8g	0.5	0	0.053	0.321	0.10902
O(4)	16n	0.5	0.29626	0.11362	0.2353	0.12694

Tabela 10.8 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.22

γ -HE-BIMEVOX.22						
Atom	Położenie	x	y	z	Obsadzenie	U_{iso} (Å ²)
Bi	4e	0	0	0.16825	1	0.01728
M(V/ME)	2b	0.5	0.5	0	0.78/0.055	0.0307
O(1)	4d	0	0.5	0.25	1	0.00639
O(2)	4e	0.5	0.5	0.07343	0.2077	0.10930
O(3)	8g	0.5	0	0.02645	0.292	0.09519
O(4)	16n	0.5	0.28460	0.10265	0.196	0.10930

Tabela 10.9 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.25

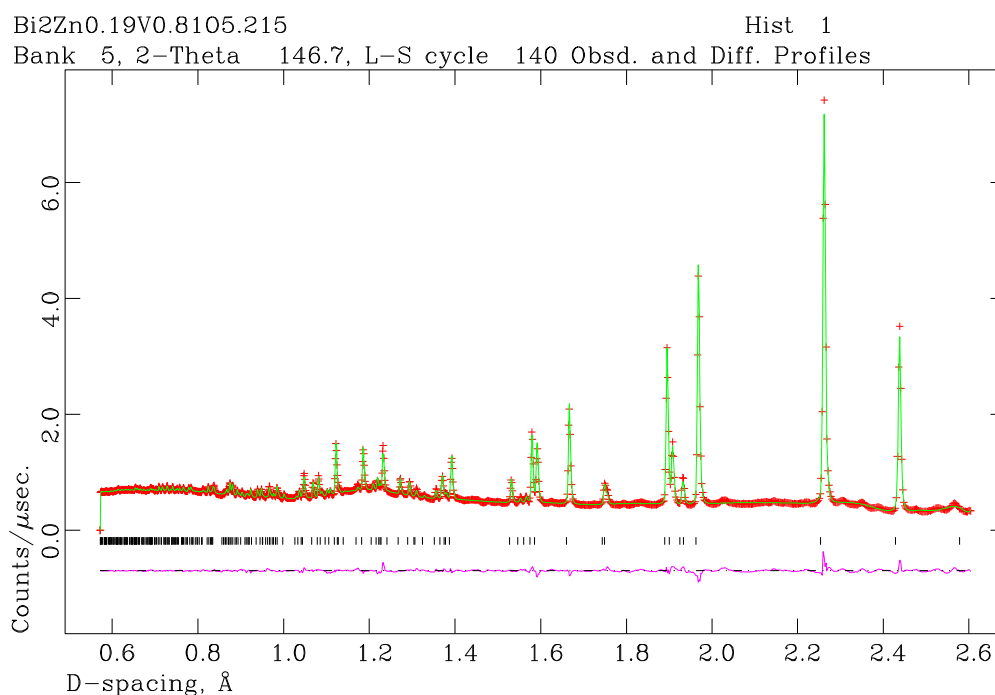
γ -HE-BIMEVOX.25						
Atom	Położenie	x	y	z	Obsadzenie	U_{iso} (Å ²)
Bi	4e	0	0	0.1681	1	0.01698
M(V/ME)	2b	0.5	0.5	0	0.75/0.0625	0.02707
O(1)	4d	0	0.5	0.25	1	0.03007
O(2)	4e	0.5	0.5	0.29012	0.2853	0.12398
O(3)	8g	0.5	0	0.01404	0.2824	0.11520
O(4)	16n	0.5	0.28034	0.09104	0.1775	0.12398

Tabela 10.10 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.27

γ -HE-BIMEVOX27						
Atom	Położenie	x	y	z	Obsadzenie	U_{iso} (Å ²)
Bi	4e	0	0	0.16816	1	0.01903
M(V/ME)	2b	0.5	0.5	0	0.73/0.0675	0.02081
O(1)	4d	0	0.5	0.25	1	0.00762
O(2)	4e	0.5	0.5	0.10746	0.379	0.10888
O(3)	8g	0.5	0	0.0296	0.2775	0.0739
O(4)	16n	0.5	0.31447	0.09414	0.153	0.10888

Tabela 10.11 Parametry modelu struktury związku HE-BIMEVOX.30

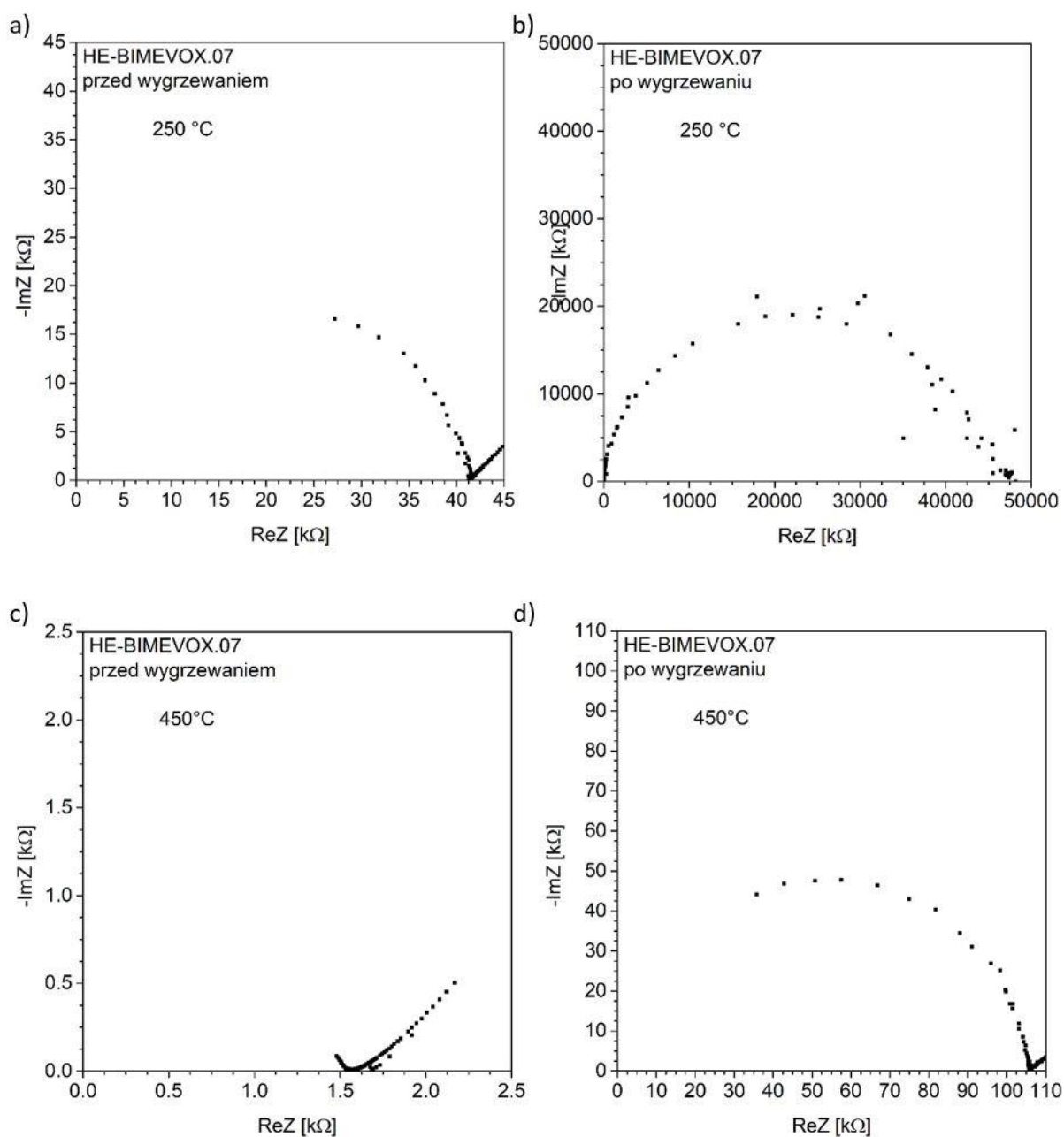
γ -HE-BIMEVOX30						
Atom	Położenie	x	y	z	Obsadzenie	U_{iso} (Å ²)
Bi	4e	0	0	0.16759	1	0.00465
M(V/ME)	2b	0.5	0.5	0	0.7/0.075	0.03250
O(1)	4d	0	0.5	0.25	1	0.02136
O(2)	4e	0.5	0.5	0.10746	0.475	0.05812
O(3)	8g	0.5	0	0.02989	0.266	0.06826
O(4)	16n	0.5	0.31447	0.09414	0.130	0.05812



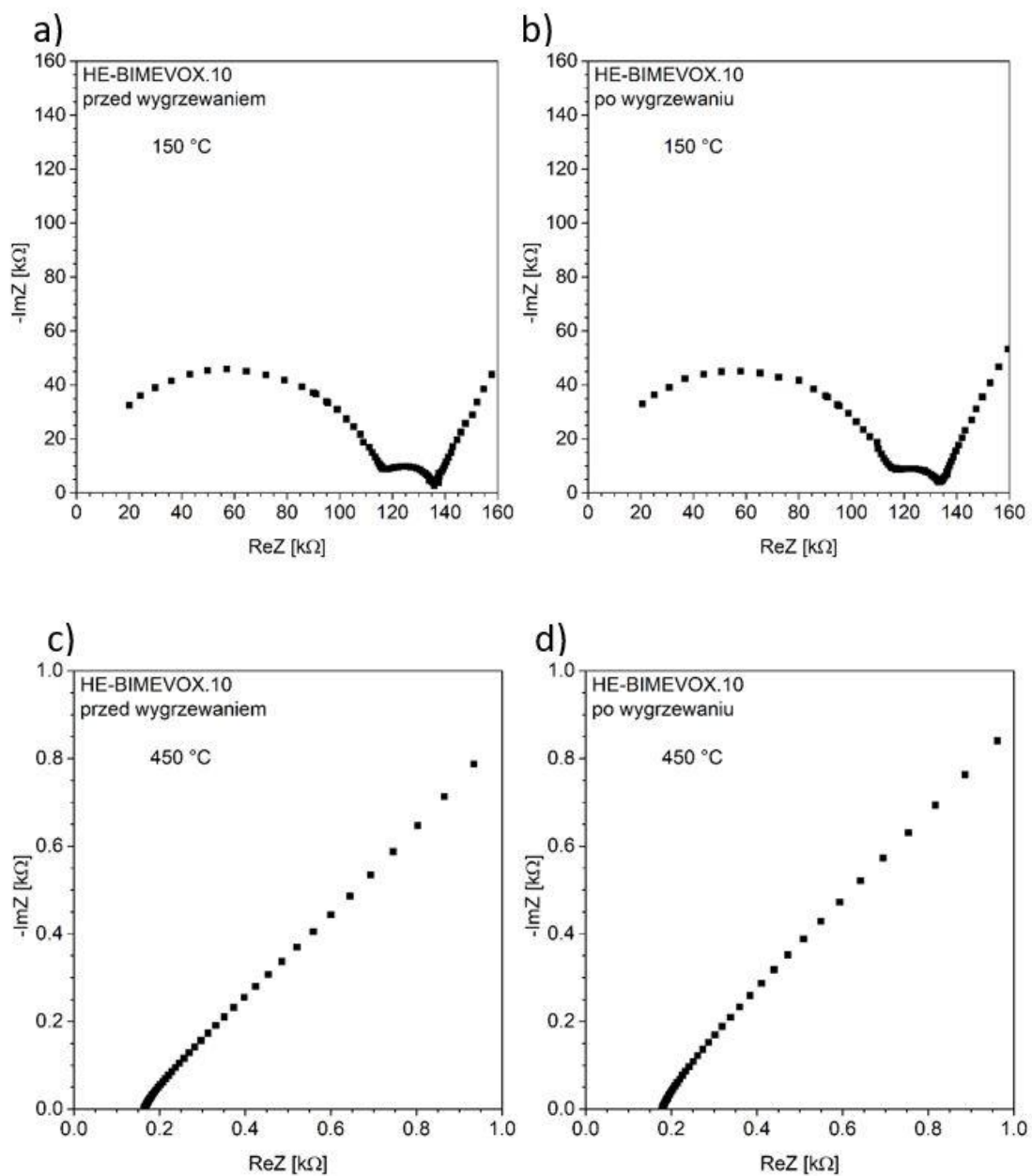
Rys. 10.7 Dyfraktogram neutronowy nisko kątowy wraz z dopasowaniem modelu struktury BIZNVOX.19 w temperaturze 25 °C. Czerwone plusy to punkty pomiarowe, ciągła zielona linia pokazuje profil dopasowania, a różowa linia poniżej przedstawia różnice między dopasowaniem a danymi pomiarowymi.

Tabela 10.12 Parametry dopasowania metodą Rietvelde BIZNVOX.19 w temperaturze 30 °C.

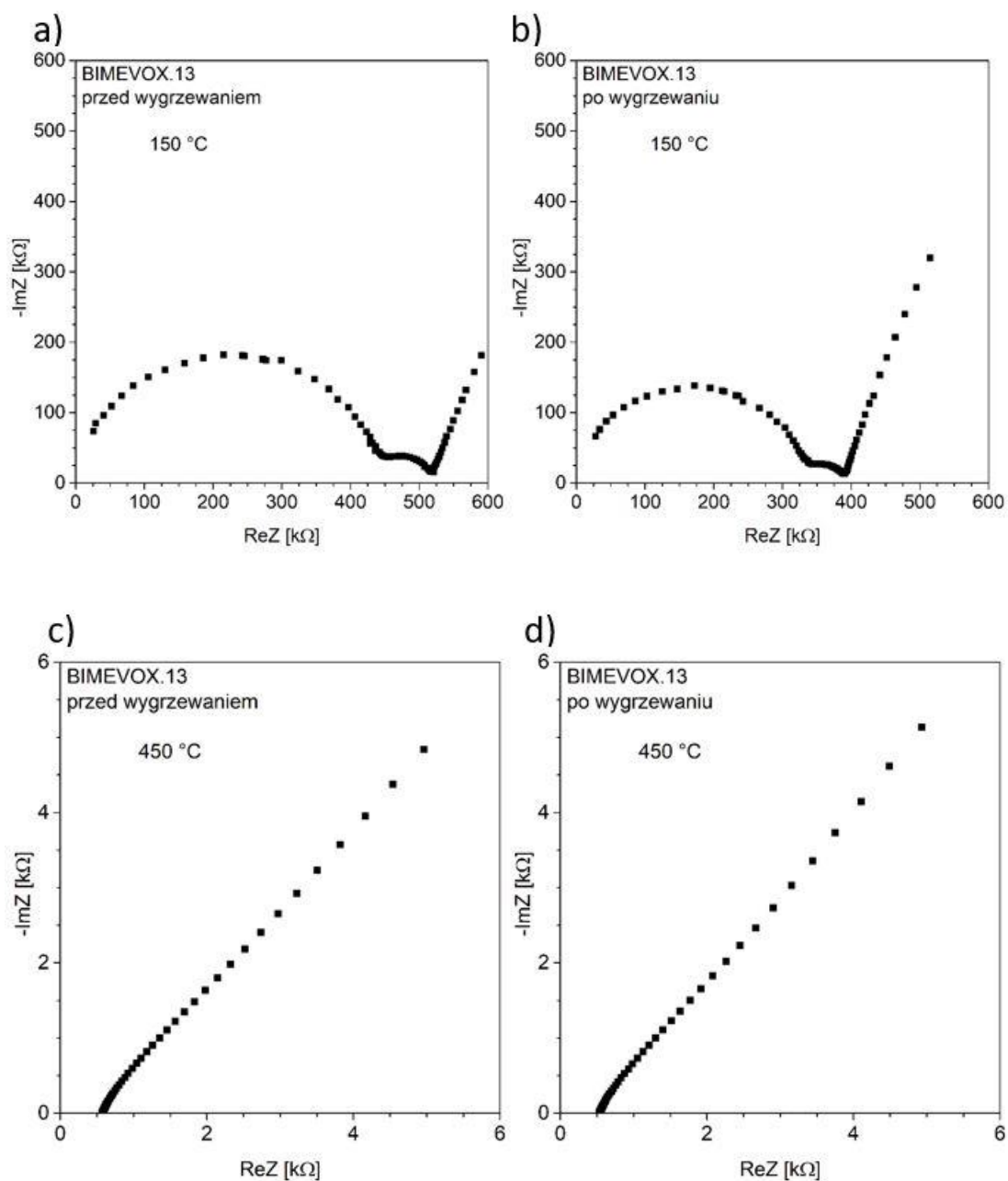
Wzór chemiczny	Bi ₂ V _{0.81} Zn _{0.19} O _{5.215}
Temperatura	30 °C
Grupa symetrii	tetragonalna
Grupa przestrzenna	<i>I4/mmm</i>
Wymiary stałych sieci	$a = 3.93475 \text{ Å}$ $c = 15.51278 \text{ Å}$
Objętość	240.17286 Å^3
Współczynnik dopasowania:	
Neutron backscattering	$R_{wp} = 0.017$
Neutron low angle	$R_{wp} = 0.0209$
X-ray	$R_{wp} = 0.0627$



Rys. 10.8 Przykładowe widma impedancyjne uzyskane przed wygrzewaniem (a) i po wygrzewaniu (b) w 250 °C oraz przed wygrzewaniem (c) i po wygrzewaniu (d) w 450 °C próbki HE-BIMEVOX.07.



Rys. 10.9 Przykładowe widma impedancyjne uzyskane przed wygrzewaniem (a) i po wygrzewaniu (b) w 250 °C oraz przed wygrzewaniem (c) i po wygrzewaniu (d) w 450 °C próbki HE-BIMEVOX.10.



Rys. 10.10 Przykładowe widma impedancyjne uzyskane przed wygrzewaniem (a) i po wygrzewaniu (b) w $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz przed wygrzewaniem (c) i po wygrzewaniu (d) w $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ próbki HE-BIMEVOX.13.